

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

На правах рукопису

ЛІНЮЧЕВ ОЛЕКСАНДР ГЕНАДІЙОВИЧ

УДК 504.9543.550

**ІНТЕГРОВАНІЙ КОМПЛЕКС СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЇВ ДЛЯ
СИСТЕМИ МОНІТОРИНГУ ХЛОРУ ТА СІРКОВОДНЮ В
АТМОСФЕРНОМУ ПОВІТРІ**

21.06.01 – екологічна безпека

дисертація на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Лінючев О.Г. Інтегрований комплекс сенсорних пристроїв для системи моніторингу хлору та сірководню в атмосферному повітрі. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 “ Екологічна безпека ”.- Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, МОН України, Київ, 2021.

В дисертаційній роботі наведено статистичний аналіз викидів забруднюючих речовин у атмосферне повітря за період 2000-2018 рр. Показана динаміка зниження/збільшення та сталого значення викидів токсичних речовин за областями України. Робота присвячена створенню інтегрованого комплексу засобів екологічного моніторингу на основі новітніх сенсорних пристроїв для газоаналітичних приладів, які використовуються для діагностики, перевірки та прогнозування можливих техногенних ризиків та визначають концентрації шкідливих газових домішок у повітряному середовищі. За мету дисертаційної роботи ставилося створення простих в експлуатації та надійних сенсорних пристроїв та інтегрування їх до систем екологічної безпеки. Тому, для виробництва мульти - та односенсорних газоаналізаторів, придатних до комплексного екологічного моніторингу на предмет безпечності для перебування людини чи проведення технологічних процесів, необхідні надійні засоби, які надавали б інформацію щодо стану стратегічних споруд (водо-, нафто- та газопроводів та інш.). До теперішнього часу в Україні були поодинокі розробки сенсорів, але відсутнє виробництво інтегрованих комплексів сенсорних пристроїв в складі чутливих елементів, первинних перетворювачів, автономних мікрогенераторів та блок-модулів. Такі сенсорні пристрої та прилади на їх основі конче потрібні для підвищення рівня техніки безпеки в закритих приміщеннях, на промислових та комунальних підприємствах. З урахуванням сучасних тенденцій, досягнень та стандартів у цій галузі створені інноваційні двоелектродний сенсор хлору в різних діапазонах (від 5 - 25000

ppm) та триелектродний сенсор сірководню (від 1 до 100 ppm). Створені сенсорні пристрої за технічними параметрами переважають закордонні аналоги, мікрогенератори хлору та сірководню мають світовий пріоритет, а блок-модулі не мають аналогів у світі. При цьому, наголос зроблено на розробку сенсорних пристроїв без використання (або мінімум) дорогоцінних матеріалів для зниження вартості цих пристроїв у 3 рази. Це дозволяє Україні бути імпортонезалежними, а в перспективі стати лідерами-експортерами такої продукції. Створені сенсори придатні для безперервної роботи 2 роки у повітряному середовищі з відносною вологістю від 10 до 90 % (короткочасно при $0 \div 100$ % без крапельної конденсації) за температурами від -30 до $+50$ $^{\circ}\text{C}$ та у присутності будь яких парогазових домішок на рівні кількох ГДК. Визначено метрологічні характеристики створених сенсорів хлору на основі твердого електроліту та сенсора сірководню на матричному електроліті. Синтезовані та досліджені тверді електроліти та обрано зразки з характеристиками: опором $R = 9$ Ом і електропровідністю $\kappa = 1,6 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Сенсори без попередньої підготовки (активації) вимірюють концентрацію газових домішок для хлору (від 0 – 25000 ppm), для сірководню (від 0- 100 ppm) з часом відгуку 90 % сигналу менше 15 с або з часом відгуку 95 % сигналу менше 30 с. Проведений порівняльний аналіз з аналогами провідних закордонних фірм показав переваги створених сенсорів за селективністю, швидкодією, терміном експлуатації та діапазоном визначення концентрацій токсичних речовин як на рівні мг/м 3 , так і на рівні г/м 3 , що дозволяє використовувати їх в багатоканальних газоаналізаторах та і інтегрувати їх до системи екологічної безпеки. Враховуючи багатокілометрову протяжність мультиканальних ліній і розміщення сенсорних пристроїв у важкодоступних та небезпечних для перебування людини місцях, нагальною є потреба в усуненні необхідності виїзду персоналу для тестування і повірки сенсорів, оскільки такі операції проводяться щонайменше раз на місяць при гарантованому терміні експлуатації не менше року. З метою скорочення експлуатаційних витрат на

метрологічне забезпечення сенсорів необхідним стало розробка та застосування генератора газу замість балонних систем газових сумішей. Розроблені та досліджені мікрогенератори хлору та сірководню, в яких під час проходження постійного струму генерується хлор зі 100 %, а сірководень з 99,6 % виходом за струмом; зберігають працездатність і можуть експлуатуватися при будь-якій просторовій орієнтації та використовуватися для точного *in situ* дозування цих газів. Використання автономних мікрогенераторів дозволило відмовитися від громіздких балонних систем дозування повітряногазових сумішей. Запропоновано алгоритм повірки мікрогенератора хлору від еталонного стаціонарного скляного кулонометричного дозатору. Доказано, що розроблені мікрогенератори сірководню та хлору можуть бути внесені до Держреєстру як еталони 2 класу. Запропонована та реалізована ідея щодо інноваційних блок-модулів з розташуванням чутливого елементу сенсора хлору (сірководню) та комірки мікрогенератора хлору (сірководню). Проведені випробування показали, що представляється можливим здійснювати діагностику й перевірку сенсорів як в імпульсному, так і в дифузійному режимах. Працездатність розробленого блок-модуля відповідає 7200 перевірок. Таким чином, застосування інтегрованого блок-модуля дозволило скоротити тривалість перехідних процесів калібрування у 5 разів. Виготовлено лабораторні та промислові зразки як чутливих елементів, так і сенсорів, автономних мікрогенераторів та блок-модулів (сенсор-мікрогенератор). Така ідея дозволила дистанційно тестувати, повіряти та тренувати пристрої і на їх базі створити апаратно-технічне забезпечення по визначенню рівня забруднення повітряного середовища токсичними газами, які створюють екологічні ризики. Створено низьковартісні сенсори для визначення вмісту хлору, сірководню у повітрі та технологічних середовищах змогли конкурувати з імпортними зразками. Виготовлена партія сенсорних пристроїв та проведено промислові випробування на НВФ «Оріон», «Спеціальна електроніка», «РОСС». За результатами випробувань

розроблені сенсорні пристрої впроваджено у виробництво газоаналізаторів вищеназваних фірм. Запропоновано та використано програмний комплекс TOXI+ для прогнозування наслідків аварійних викидів на промислових небезпечних об'єктах. Виявлено, що найбільшу небезпеку представляють підвищена хмарність, темний час доби і низька швидкість вітру. Запропоновано УКРАТОМПРИЛАДу, використовувати додатково в системі СКЕМ, крім впроваджених сенсорних пристроїв КПП імені Ігоря Сікорського ще й програмний комплекс TOXI+. Розроблені технічні засоби (сенсор, мікрогенератор, блок-модуль) передбачено інтегрувати в Державну систему екологічної безпеки в ролі первинних джерел достовірної інформації. Отримано 2 патенти України на корисну модель. Продано 2 ліцензії: одна – на використання патенту; друга - як наукова таємниця (ноу-хау). З огляду на конкурентоспроможність, асортимент сенсорних пристроїв і взаємне доповнення цих засобів за переліком їх характеристик дозволило провести впровадження шляхом ліцензування та виконання договорів (для налагодження виробництва). Такий спосіб виведення на внутрішній ринок як Product line depth дозволяє зробити повне перекриття всіх потреб у засобах такого виду сенсорних пристроїв та у всіх можливих цінових категоріях та галузях використання.

Ключові слова: екологічна безпека, моніторинг, викиди забруднюючих речовин, електроди, чутливі елементи сенсорів, комірки мікрогенераторів, блок-модулі, інтегрований комплекс сенсорних пристроїв.

ANNOTATION

Linyuchev O.G. Integrated set of sensor devices for chlorine and hydrogen sulfide monitoring system in atmospheric air. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of technical sciences on a specialty 21.06.01 «Ecological safety». - National technical university of Ukraine «Kiev polytechnic institute of Igor Sikorsky », Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the development of a set of environmental and corrosion monitoring tools based on the latest sensors and microgenerators for gas analyzers, which are used to diagnose, verify and predict possible man-made risks that can determine concentrations of harmful gaseous impurities in air and water environments. find ways to preserve it Until now, Ukraine has not produced electrochemical sensors for chlorine, hydrogen sulfide, on the basis of which it is possible to establish the production of portable and cheap devices or automated stationary systems for continuous air monitoring. Such sensors and devices based on them are essential for improving the level of safety indoors, industrial and communal enterprises. To date, in KPI. Igor Sikorsky has already gained experience and has the appropriate material base for the development and science-intensive production of such sensors. Taking into account current trends, achievements and standards in this field, a unified series of amperometric two- and three-electrode sensors of toxic and explosive gases has been created, but for the production of multi- and single-sensor devices suitable for integrated corrosion-environmental monitoring for human safety. processes, it would be necessary to have reliable tools that would provide information on the condition of strategic structures (bridges, water, oil and gas pipelines, etc.). Therefore, the purpose of this work was to create easy-to-use and reliable sensor devices (tools), the technical parameters of the developed sensors are dominated by foreign counterparts, and for some sensors and have global priority. At the same time, the emphasis was on the development of sensors without the use of precious materials

to be import-independent, and in the future to become leaders-exporters in conducting corrosion-environmental monitoring to assess the corrosion condition of metal structures for various purposes, both at design and operation stage. online. The created sensors are suitable for continuous operation for 1 - 2 years in an air environment with a relative humidity of 10 to 90% (briefly at 0 -100% without drip condensation) at temperatures from -30 to +50 °C and in the presence of any vapor-gas impurities at the level of several MPC. Sensors without prior preparation (activation) measure the concentration of gaseous impurities for chlorine (from 0 to 50 ppm), for hydrogen sulfide (from 0 to 100 ppm), for oxygen (from 10 to 25% vol.) With a response time of 90% of the signal less than 10 s or with a response time of 95% of the signal less than 15 s. The absolute measurement error is not more than +15%. Developed MOT (specifications) for each sensor. A study of the effect of dissolved gas concentration and chemical composition of neutral aqueous solutions on the kinetics of partial electrode processes and the value of polarization resistance in steel corrosion. Taking these results into account when determining the corrosion rate of steel allowed to reduce the error and increase the reliability of measurements. Given the multi-kilometer length of multi-channel lines and the placement of devices in hard-to-reach and unsafe places, there is an urgent need to eliminate the need for staff to test and verify sensors, as such operations are carried out at least once a month with a guaranteed service life of at least a year. In order to reduce operating costs for metrological support of sensors, it became necessary to develop and use a gas generator instead of cylinder systems of gas mixtures or combination in one block module and sensor and microgenerator (planar or tandem location). Tests have shown that in the diffusion mode it is possible to diagnose and test sensors in both pulse and diffusion modes. The efficiency of the developed block module corresponds to 7200 checks. Thus, the use of an integrated block module in any variant allowed to reduce the duration of calibration transients by five times. Laboratory and industrial samples of both sensitive elements and sensors, autonomous microgenerators and block modules (sensor-microgenerator) are made. This idea allowed to remotely test, test and train devices and on their

basis to create hardware and hardware to determine the level of air and hydrogen pollution by toxic gases that create corrosion risks. Created low-cost sensors for determining the content of chlorine, hydrogen sulfide in the air and technological environments were able to compete with imported samples and allow to create on their basis a domestic range of gas analyzers for accounting and control of harmful emissions of fuel and energy complex. working and living areas for the content of toxic components. Industrial tests of the developed sensors were carried out at NPF Orion, Special Electronics, POCC. According to the test results, the developed sensor devices were introduced into the production of gas analyzers of the above-mentioned companies. 2 licenses were sold: one - for the use of a patent; the second - as a scientific secret (know-how).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	12
РОЗДІЛ 1. ЕКОЛОГІЧНО-КОРОЗІЙНИЙ МОНІТОРИНГ НА ОСНОВІ СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЇВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	20
1.1 Екологічні проблеми та методи і засоби моніторингу газів у повітряному середовищі.....	20
1.2 Види хімічних сенсорів.....	23
1.3 Методи та пристрої для калібрування та піврки сенсорів.....	28
1.4. Постановка задачі, вибір напрямку досліджень та проблематика.....	44
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	52
2.1 Вибір та дослідження синтезованих твердих електrolітів для сенсорних пристроїв.....	52
2.2 Використання сучасних інструментальних методів аналізу для дослідження фазового складу та параметрів кристалографічної комірки.....	56
2.2.1 Рентгенофазовий аналіз.....	56
2.2.2 Результати електронної мікроскопії.....	58
2.2.3 Поляризаційні дослідження.....	61

2.3	Методика порівняльного оцінювання метрологічних характеристик газових сенсорів з використанням кулонометричного дозатора хлору та мікрогенератора хлору.....	64
2.3.1	Проблематика метрологічного забезпечення моніторингу повітряного середовища.....	64
2.3.2	Сенсори уніфікованої серії КПП імені Ігоря Сікорського.....	68
2.3.3	Мікрогенератор хлору КПП імені Ігоря Сікорського.....	69
2.4	Методика випробовування мікрогенератору хлору.....	72
РОЗДІЛ 3. ПРОГНОЗУВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В АТМОСФЕРІ.....		79
3.1	Викиди токсичних речовин (хлору та сірководню) в атмосферу на Україні.....	79
3.2	Методи розрахунку розсіювання шкідливих домішок в атмосфері.....	88
3.3	Інвентаризація викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря та їх джерел.....	93
3.4	Використання програмного комплексу ТОХІ+ для прогнозування наслідків аварійних викидів на промислових об'єктах.....	96
3.5	Висновки до розділу 3.....	109

РОЗДІЛ 4 СЕНСОРНІ ПРИСТРОЇ - ЕЛЕМЕНТИ ІНТЕГРОВАНОГО КОМПЛЕКСУ ЕКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ.....	111
4.1 Дослідження розроблених чутливих елементів для сенсорів.....	111
4.2 Мікрогенератор хлору.....	122
4.3 Мікрогенератор сірководню.....	130
4.4. Блок-модуль у складі чутливого елемента сенсора та комірки мікрогенератора.....	133
4.5 Апаратно-технічне забезпечення для визначення рівня забруднення хлором та сірководнем повітряного середовища.....	139
4.6 Висновки до розділу 4	142
РОЗДІЛ 5 ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ІНТЕГРОВАНОГО КОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЇВ З АВТОМАТИЗОВАНИМИ СИСТЕМАМИ ВИЯВЛЕННЯ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ.....	143
5.1 Використання сенсорних пристроїв для газоаналізаторів.....	143
5.2. Використання інтегрованого комплексу на основі сенсорних пристроїв з автоматизованими системами виявлення надзвичайних ситуацій.....	146
5.3 Висновки до розділу 5.....	152
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	155
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	157
ДОДАТКИ.....	172

ВСТУП

Актуальність теми. Періодичний контроль повітряних і газових середовищ на виробництві та екологічних небезпечних об'єктах (технологічні суміші, промислові викиди, повітря робочої зони та промислових майданчиків, атмосферне повітря населених пунктів, транспортні магістралі) здійснюється за допомогою портативних аналізаторів і мобільних хімічних лабораторій, оснащених відповідним обладнанням для разового миттєвого відбору зразків. Забруднення об'єктів відбувається безперервно, носить випадковий характер і залежить від виду технологічного процесу, особливостей функціонування обладнання, кратності повітрообміну в контрольованих зонах, атмосферного переносу забруднюючих речовин. Відбор разових проб проводиться за графіками, не пов'язаними з цими факторами, тому такі проби є неінформаційними. Результати аналізу цих проб не можуть бути використані для розрахунку середньозмінних, середньодобових і, особливо, середньомісячних та середньорічних значень викидів і концентрацій забруднюючих речовин в контрольованих середовищах. Вони характеризують забруднення повітря або потоку викидних газів тільки за період пробовідбору. Сучасним вимогам екологоаналітичного моніторингу задовольняють способи і пристрої, що засновані на безперервному контролі повітряного середовища, які дозволяють отримувати достовірні результати. Для забезпечення екологічної безпеки ряду промислових об'єктів необхідним є контроль забруднюючих речовин за організованими викидами (у технологічних викидних і вентиляційних газах) і в неорганізованих викидах (витоках з технологічного обладнання, газовиділення з речовин, матеріалів, виробів). Такий екологічний моніторинг дозволяє оперативно виявляти джерела викидів, встановлювати причини цих викидів, з мінімальними втратами усувати порушення технологічних процесів, виявляти порушення герметичності обладнання, недоліки в умовах зберігання та застосування сировини, готової

продукції та реально підтримувати безпечний рівень забруднення повітря. Тому актуальним є створення постійно діючої комплексної багатофункціональної газоаналітичної системи на основі малогабаритних (мініатюрних) сенсорних пристроїв тотожного конструктивного виконання вітчизняного виробництва, які працездатні при будь-якій просторовій орієнтації та дозволяють проводити контроль і в важкодоступних місцях. Ця комплексна система повинна бути включена до трьох стандартних модулів системи екологічної безпеки і мати метеокомплекс для визначення швидкості і напрямку вітру (з метою прогнозування екологічно безпечної обстановки), газоаналізatori з сенсорними пристроями (як на основі твердих, так і на основі матричних електролітів), цифрові дисплеї, у яких є звукова та світлова сигналізація і відбувається комутація ланцюгів змінного струму для введення в дію системи аварійного захисту. При цьому сенсорні пристрої повинні мати лінійну залежність струмового сигналу від концентрації визначуваного компонента, експлуатуватися від -30 до +50 °C та з високою точністю визначати широкий спектр газів (наприклад, хлор, сірководень) в діапазоні концентрацій від 5 до 25000 ppm, бути технологічними в виконанні (мініатюризація, інтеграція з елементами мікроелектроніки), простими в обслуговуванні (діагностика, калібрування), з низьким енергоспоживанням, дешевими.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно до «Концепції національної екологічної політики України на період до 2020 року», затвердженою розпорядженням Кабінету Міністрів України від 17.10.2007 р. № 880-р, в рамках держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: «Створення електрохімічних газових сенсорів для визначення сірководню у повітрі та технологічних середовищах» (ДР № 0111U002202), «Наукові засади створення електрохімічних модулів у складі газових сенсорів та генераторів» (ДР № 0113U002443), «Створення джерела мікропотoku сірководню для засобів

моніторингу та запобігання забрудненню повітряного середовища» (ДР № 0113U001592), в яких здобувач був виконавцем і одним із авторів заключних звітів. Промислові випробування розробленого інтегрованого комплексу сенсорних пристроїв проведені в рамках науково-технічного співробітництва з ПрАТ «Украналіт» (м. Київ), НПП «Оріон» (м. Харків), «Спеціальна електроніка» (м. Миколаїв).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала в розвитку наукових засад сталих природо-технічних систем як основного фактору забезпечення екологічної безпеки промислових та цивільних об'єктів; в створенні апаратно-технічного комплексу контролю повітряного середовища екологічно небезпечних виробництв на основі сенсорних пристроїв (чутливі елементи, первинні перетворювачі, сенсори, мікрогенератори, блок-модулі), що дозволить інтегрувати їх в Державну систему екологічної безпеки України.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- обґрунтувати вибір матеріалів, як для електродів, так і для сепараторів сенсорних пристроїв; провести синтез ряду твердих та матричних електролітів, визначити їх електропровідність, опір та обґрунтувати склад сенсорів (хлору, сірководню);

- запропонувати сенсорні системи, виготовити на їх основі чутливі елементи сенсорів та визначити метрологічні характеристики за стандартизованими методиками Укрметртестстандарт;

- створити та дослідити мікрогенератори хлору та сірководню, які дозволять калібрувати сенсори без використання балонних повірочних газових сумішей;

- інтегрувати чутливі елементи сенсорів та комірки мікрогенераторів в один єдиний блок-модуль та експериментально дослідити масообмін в них;

- розробити алгоритм визначення зон розташування сенсорних пристроїв як по одинці (роздільні), так і в комплексі (інтегровані);
- провести лабораторні та промислові випробування сенсорних пристроїв та визначити їх придатність при адаптуванні в газоаналізаторах;
- створити інтегрований апаратно-технічний комплекс засобів контролю газових викидів як для прогностичної оцінки якості повітря, так і для практичної реалізації моніторингу повітряного середовища в рамках системи екологічної безпеки.

Об'єкт дослідження – газоаналітичні системи на основі різноманітного класу електролітів (твердих та матричних) для контролю повітряного середовища.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності процесів, що перебігають в сенсорних пристроях, поведінка високочутливих газоаналітичних систем з використанням мікросенсорної технології, розробка на їх основі апаратно-технічного комплексу сенсорних засобів з визначенням їх метрологічних характеристик.

Методи дослідження. У роботі використані фізико-хімічні методи аналізу: вольтаметретрія, потенціометрія, рН-метрія, кулонометрія. Кількісний склад газоповітряних сумішей та розчинів визначався методами аналітичної хімії. Використовуючи інфрачервону спектроскопію (ІЧ) та спектроскопію комбінаційно-розсіяного світла (КРС) визначалася модифікація синтезованих твердих електролітів (структура та сингонія). Дослідження фазового складу та параметрів кристалографічних комірок виконувалося у сертифікованій лабораторії «Навчально-науковий центр рентгеноструктурного дослідження» КПІ ім. Ігоря Сікорського. Метрологічні характеристики сенсорних пристроїв визначалися за стандартизованими методиками ДП «Укрметртестстандарт». Для визначення кількісних і якісних характеристик витоків і викидів використовувалися інструментальні газоаналітичні засоби, які внесені в Державний реєстр

засобів вимірювання) та розрахунково-аналітичні методи (Методика ОНД-86 та програмний комплекс ТОХІ+). Для моделювання сигналів сенсорних систем, розрахунку похибки вимірів використовувалися сучасні комп'ютерні програмні пакети.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі розглянуті досягнення та визначені перспективні шляхи розвитку газоаналітичного контролю за допомогою сенсорних пристроїв для повітряного моніторингу:

- вперше обґрунтована ідея щодо можливості створення інтегрованого комплексу сенсорних пристроїв як складової системи екологічної безпеки України з покращеними метрологічними характеристиками за рахунок використання блоків-модулів в газоаналізаторах (для попереднього «тренування» чутливих елементів, первинних перетворювачів, сенсорів мікрогенератором);

- запропонована методика прогнозування викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря та їх джерел з використанням програмного комплексу ТОХІ+, визначені розміри зон ураження для малих та великих джерел та встановлена залежність різних параметрів зони забруднення від потужності викиду, від хмарності і швидкості вітру, від часу доби;

- створено та досліджено дво- та триелектродні сенсорні системи без дорогоцінних металів з синтезованими твердими або матричними електролітами, на основі яких створено чутливі елементи, первинні перетворювачі та сенсори хлору та сірководню;

- вперше створено та доведено використання як поодинці, так і в блок-модулях, мікрогенераторів хлору та сірководню, які за діапазоном концентрацій та допустимою похибкою її відтворення відповідають вимогам калібрування газоаналізаторів;

- вперше доведено, що використання блок-модулів дозволяє скоротити швидкодію сенсорів;

– вперше обґрунтовано та практично реалізовано інтегрований комплекс технічних засобів контролю газових викидів для системи екологічної безпеки в складі сенсорних.

Практичне значення одержаних результатів. Створені експериментальні зразки двоелектродних чутливих елементів сенсорів хлору без використання дорогоцінних матеріалів та триелектродних чутливих елементів сенсорів сірководню вагою до 10 г, які відрізняються високою селективністю (не реагують на NH_3 , HCl , HF , CO , CO_2 , NO_x) і мають час реагування (швидкодію до 30 с) (захищено патентами). Проведено лабораторні випробування цих сенсорів, що дозволило адаптувати їх у вітчизняному виробництві газоаналізаторів та газоаналітичних систем для визначення токсичних домішок у повітрі (НВП «Оріон», м. Харків; «РОСС», м. Харків; «Спеціальна електроніка», м. Миколаїв).

Вперше створено мікрогенератори хлору та сірководню, які за діапазоном концентрації сірководню (хлору) та допустимою похибкою її відтворення відповідає вимогам калібрування газоаналізаторів (до 15 %). Визначена здатність мікрогенератора сірководню генерувати сірководень із виходом за струмом близьким до 99 % (для хлору 100 %), при струмових навантаженнях 1...30 мА. Розроблено і виготовлено зразки блок-модулів у складі чутливих елементів сенсорів хлору та сірководню і мікрогенераторів цих газів з роздільними системами. Виготовлено напівпромислові партії сенсорних пристроїв хлору та сірководню, проведено їх промислові випробування. Підприємство газоаналітичного профілю НВП «Оріон» прийняло рішення про використання патентів на ці сенсорні пристрої (продано 2 ліцензії).

З використанням сенсорних пристроїв КПІ ім. Ігоря Сікорського корпорація УКРАТОМПРИЛАД розробила Систему комплексного екологічного моніторингу (СКЕМ) для промислового регіону міста Кам'янське (Дніпродзержинськ), території зони впливу хвостосховищ, селищ

Таромське і Сухачівка. Запропоновано УКРАТОМПРИЛАДу включити до структурної схеми СКЕМ міста Кам'янське програмний комплекс ТОХІ+ для проведення прогнозування наслідків забруднення атмосферного повітря. Рекомендовано доповнити стандартний модуль «Екологічний моніторинг» Національної системи екологічної безпеки СКЕМом зі створеними елементами інтегрованого комплексу сенсорних пристроїв.

Практичне значення одержаних результатів підтверджується наведеними у Додатках дисертації актами промислових випробувань та впроваджень.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному проведенні аналізу наукової та патентної інформації, розробленні та апробації методик проведення експериментальних досліджень, обробленні отриманих результатів, виготовленні макетів та напівпромислової партії сенсорних пристроїв, виконанні експериментальних досліджень на лабораторних установках та участі в проведенні промислових випробувань на підприємствах газоаналітичного профілю. Формулювання теми, мети, постановка завдань дисертації, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація та узагальнення, формулювання висновків здійснювалося разом із науковим керівником, д.т.н., проф. Гомелею М. Д. Автор висловлює глибоку подяку д.т.н., проф. Лінючевій О. В., к.т.н., с.н.с. Кушмируку А. І., к.т.н., доц. Букету О. І. та к.т.н., доц. Косогіну О. В., які були ідеологами створення сенсорних пристроїв. Синтез та дослідження нових твердих електролітів проводився разом із магістром Матвєєвим О. Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків твердих електролітів та зображення СЕМ було виконано співробітниками сертифікованої лабораторії «Навчально-науковий центр рентгеноструктурного дослідження» КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи та результати досліджень доповідалися, обговорювалися і отримали схвалення на міжнародних, українських науково-технічних та науково-практичних конфе-ренціях: 5 Міжнародна науково-практична конференція

«Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» (Одеса, 2012); 63rd Annual meeting of the International Society of Electrochemistry «Electrochemistry for advanced materials, Technologies and Instrumentation» (Prague, Czech Republic, 2012); 6 Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Химия и современные технологии» (Дніпропетровськ, 2013); XV конференція молодих вчених та студентів-хіміків південного регіону України з міжнародною участю (Одеса, 2013); 6 Международная конференция «Современные проблемы физической химии» (Донецк, 2013); 10th International Electrochemistry meeting (Konya, Turkey, 2013); 64rd Annual meeting of the International Society of Electrochemistry (Santiago de Queretaro, Mexico, 2013); V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання-2013" (Харків, 2013); XVI Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство" (Київ, 2013); V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2014); VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімії та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015).

Публікації. Основні наукові положення і результати за темою дисертації опубліковані у 28 наукових працях, з них 4 колективні монографії, 8 статей у наукових фахових виданнях (у тому числі 3, які включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science Core Collection, 1 з них входить до ОЕСР), 2 патенти України на корисну модель та 14 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (151 найменувань) та додатків. Загальний обсяг становить 183 сторінки, з яких основний текст припадає на 153 сторінки. Робота містить 65 рисунків і 4 таблиці.

РОЗДІЛ 1 ЕКОЛОГІЧНО-КОРОЗІЙНИЙ МОНІТОРИНГ НА ОСНОВІ СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЇВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Екологічні проблеми та методи і засоби моніторингу газів у повітряному середовищі

Однією із найважливіших проблем, які постали перед сучасним суспільством є ефективний захист повітряного басейну від промислових забруднень не можливий без оперативного прецизійного моніторингу атмосферного повітря. Одним із основних законодавчих документів в Україні, який спрямований на збереження та відновлення стану атмосферного повітря, створення умов нормальної життєдіяльності, забезпечення екологічної безпеки та запобігання шкідливого впливу забруднень атмосферного повітря на навколишнє середовище та здоров'я людини є Закон «Про охорону атмосферного повітря» [1].

З розвитком інфраструктури і промисловості у великих містах гостро постають питання екології та охорони навколишнього середовища, насамперед моніторинг повітряного та водного середовищ, який є одним з найголовніших факторів екологічної безпеки [2]. Відбувається забруднення повітря промисловими відходами, основними джерелами яких є металургійна і хімічна промисловість, опалювальні системи, транспорт та інше. Щорічно в атмосферу викидаються мільйони тон шкідливих речовин (відходами металургії є сірководень, хлор, фтор, які є токсичними речовинами), які при взаємодії утворюють нові елементи (наприклад, сірчаний ангідрид з парами води утворює сірчану кислоту) [3]. Таким чином, відбуваються різні реакції між складовими атмосфери та елементами забруднюючих речовин, посилюючи хімічне забруднення довкілля. Існують норми, що визначають гранично допустиму концентрацію (ГДК) повітря для робочої та санітарної зон [3], але ці норми не витримуються. Створюються проблеми, які полягають в неможливості контролювати викиди забруднюючих речовин до

атмосфери. До теперішнього часу зниження викидів шкідливих речовин залишається практично невирішеним, ця проблема зачіпає міста, де розташовані промислові підприємства різних галузей. Хімічне забруднення повітря призводить до погіршення його якості та, як наслідок, прискорює корозії виробів з металу [4]. У зв'язку з цим виникають особливі вимоги щодо використання спеціальних методів вимірів і оцінки екологічно значимих показників транспортних засобів, вимог до конструкції приладів, вимог до матеріалів, до експлуатаційного стану інженерних споруд, до стану довкілля.

Широко використовується хлор (світове виробництво сягає 54,7 млн т/рік) та сірководень у виробництві сірки (світове виробництво 70 млн т/рік) та сірчаної кислоти (більше 200 млн т/рік) сучасна промисловість і комунальне господарство. Кожні 10 років у світі подвоюється обсяг шкідливих викидів в атмосферу [2]. Чутливість до запаху сірководню становить 0,012-0,3 мг/м³ [4]. При мінімальній концентрації H₂S відчувається запах, а при зростанні концентрації понад 225 мг/м³ розпізнавання запаху стає неможливим, людина отримує миттєве отруєння, параліч дихання та смерть [3-6]. Гранично допустима концентрація сірководню у повітрі населених місць – 0,008 мг/м³, а робочої зони становить 10 мг/м³. [6]. Шкода від дії сірководню на людину набагато більша, ніж при дії на рослини. У природі сірководень перетворюється в сульфатну кислоту: за 1 етапом окислюється та утворюється вільна сірка; за 2 етапом утворюється сульфатна кислота у присутності води та кисню [3- 7].

Сірководень у воді має неприємний запаху [3], але головною негативною властивістю його є здатність до провокування кислотної корозії (сірководневою) [7-8]. Розчиняючись у воді, сірководень утворює слабку кислоту, яка викликає у присутності кисню чи діоксиду вуглецю точкову корозію [8]. Сірководень реагує майже з усіма металами, утворюючи сульфідів. Здатність сульфідів до утворення мікрогальванічних пар призводить до руйнування обладнання та трубопроводів, навіть зі спеціальних марок нержавіючої сталі [9]. Перевозити

сірку в металевих цистернах, яка отримана із сірководню, можна протягом обмеженого часу, оскільки виникає руйнування цистерни. При цьому утворюються полісульфани, які більш, аніж сірководень корозійноактивні [10, 11]. Сірководень посилює також наводнювання сталі. При корозії в кислих середовищах частка дифундуючого в сталь водню складає 4% від загальної кількості відновленого водню, в сірковмісних розчинах сягає 40% [12]. Основним джерелом надходження сірководню є вулканічні гази, промислові стоки, що відкачуються при осушуванні шахт, супутні води нафтопромисловості, стоки хімічного, текстильного, целюлозно-паперового, та інших виробництв. Значна кількість сірководню міститься в природному та супутньому газах [13]. Сірководень отримують як побічний продукт при очищенні нафти, природного та промислового газів, постійно утворюється в природі при розкладанні відходів органічного походження [14]. Токсичність, а також пожежо-вибухонебезпека природної сировини H_2S , визначають підвищену небезпеку технологічних процесів розробки нафтових та газових родовищ для персоналу, населення та навколишнього природного середовища. Загальні втрати від масштабної аварії на родовищах нафти та газу за оцінками експертів перевищують 50 млн. дол. США [15-18]. У Франції на родовищі газу Лак при аварії загинуло 40 осіб [17-18]; реальна небезпека спостерігалася на території більшій за 600 км² від відкритого фонтану на розвідувальній свердловині Тенгізського нафтового родовища при цьому потребувалась евакуація людей із зони радіусом більшим 10 км [18]; призвів до групового отруєння неконтрольований викид на свердловині підземного сховища сировини Астраханського ГКР, де вміст сірководню у пластовому викиді досягав 25 % [19]. При розробці Оренбурзького родовища також спостерігалось нанесення шкоди здоров'ю персоналу в результаті ураження викидами, що містять сірководень [19- 21].

Щодо хлору, то ГДК робочої зони в Україні складає 1 мг/м³, житлової зони 0,1 мг/м³, а ГДК сірководню 10 мг/м³, населених місць 0,008 мг/м³, що вказує на їх високу токсичність [22]. При цьому хлор транспортується

автотранспортом або залізницею. Хлор використовується при виробництві чистих металів (титан, олово, тантал), в органічному синтезі та при знезараженні води. Основним споживачем хлору є хімічна промисловість, яка витрачає 89,5% хлору, в тому числі на виробництво неорганічних продуктів – 30,5% та хлорорганічних продуктів — 59% [7]. До найважливішої галузі хімічної промисловості відноситься виробництво хлору та каустичної соди. Хлор використовується у виробництві розчинників, полімерних продуктів, отрутохімікатів, гіпохлориту кальцію, хлорного вапна, хлоридів (магнію, цинку, алюмінію, титану, кремнію), соляної кислоти тощо [9,22].

Оскільки обсяги використання хлору та сірководню світовою промисловістю все більше нарощуються, то зростає потреба в газоаналітичних приладах, здатних визначати концентрацію цих токсичних речовин. Таким чином, для визначення кількості токсичних газів в широкому діапазоні концентрації з точністю порядку ГДК необхідним є використання газоаналізаторів на основі надійних сенсорів. Перспективним є проведення екологічного моніторингу хлору та сірководню в атмосферному повітрі з системою GPS- навігація, яка дозволить точно спостерігати переміщення залізничних цистерн зі зрідженим хлором; локалізувати місце аварійних викидів та визначати напрями поширення зони токсичного ураження.

1.2 Види хімічних сенсорів

За визначенням ІЮПАК, хімічні сенсорні – це первинні прилади, які селективно реагують на зміну хімічного складу навколишнього середовища з формуванням відгуку у вигляді електричного, оптичного чи іншого сигналів [23]. Хімічні сенсорні можуть бути: за принципом визначення хімічних речовин, за механізмом їх функціонування та класифікуватися за матеріалами чутливих електродів. За фізичними принципами виділяють наступні типи сенсорів: електрохімічні, термохімічні (термокаталітичні),

напівпровідникові, масочутливі (п'єзокварцеві резонатори) та оптичні [23-28]. Найбільш широкого застосування знайшли напівпровідникові та електрохімічні сенсори. Дія напівпровідникових сенсорів оснований на зміні поверхневого опору із-за адсорбції на поверхні компонентів газової суміші. Кількість адсорбованого газу визначається температурою напівпровідників, складом поверхні та концентрацією газу в суміші. Більшість напівпровідникових сенсорів, для підтримання постійної робочої температури, оснащено нагрівальним елементом. Напівпровідникові сенсори за принципом роботи класифікуються на: сенсори на основі плівки оксиду металу, хімічні чутливі польові транзистори, діоди Шоттки, хемірезистори [29]. Чутливі до сірководню польові транзистори виконуються на основі МДП-структур [23-33]. У якості чутливих покриттів хемірезисторів використовуються органічні напівпровідники, наприклад, непротонований поліанілін [31], гетерополісполуки [32], фталоціанові комплекси металів [33], поліфталоціаніни [31-39] та поліпірол [38]. Такі напівпровідникові сенсори дозволяють визначати сірководень в газових середовищах на рівні $1 \cdot 10^{-9}$ об'ємних частин (ppb). Основні проблеми практичного застосування напівпровідникових сенсорів пов'язані з недостатньою стабільністю у часі сенсорних властивостей та низькою селективністю. Усунення зазначених недоліків проводять за рахунок використання легуючих добавок напівпровідника та оптимізації робочої температури сенсору [23-29]. Такий підхід базується на використанні нанокристалічної неоднорідної системи, яка складається з двох оксидів. Один є хімічно стабільним, забезпечує напівпровідникові властивості, а інший (легуюча домішка) вступає у взаємодію із сірководнем [23, 24]. У роботах [25,26] показано, що легування оксидом купруму (II) підвищує чутливість сенсору сірководню на основі SnO_2 на три порядки. У якості легуючих добавок також можуть бути срібло, нікель [27], нікель (II) оксид [28], плюмбум (II) оксид [29]. До недоліків відносять низьку селективність, нелінійність залежності отримуваних сигналів від концентрації визначуваного газу, зміну чутливості при зберіганні та

експлуатації сенсорів [30]. Сьогодні понад 80% світового парку це електрохімічні сенсори, в основі роботи яких лежить залежність струму від концентрації визначуваного газу. Пріоритетне положення таких сенсорів зумовлено електричним відгуком, що спрощує реєстрацію, передачу та обробку результатів вимірювань [23-28]. Для них характерні висока роздільна здатність, низьке енергоспоживання, селективність, швидкодія, простота експлуатації та відносно низька вартість. Хімічні сенсори класифікуються на кондуктометричні, потенціометричні, вольтамперометричні, кулонометричні, реєструється потенціал, кількість електрики, граничний дифузійний струм, електропровідність [23-27]. Найбільше розповсюдження серед сенсорів сірководню знайшли вольтамперометричні та потенціометричні. Головним недоліком потенціометричних сенсорів є значна залежність сигналу від температури, що викликає потребу термостатування сенсора і ускладнює його конструкції [23-28]. Перевагою потенціометричних сенсорів є логарифмічний вид залежності, що дозволяє визначити концентрацію газу в широкому діапазоні. З іншої сторони, логарифмічна залежність не дозволяє з високою точністю визначати концентрацію компонента у вузькому діапазоні концентрацій. Потенціометричні сенсори розділяються на сенсори з йон-селективними електродами та твердоелектролітні сенсори [23-28, 34-39]. У літературі описано достатня кількість сенсорів з твердим електролітом, до них відносяться сенсори сірководню на основі твердих протонпровідних електролітів [34] і AgI [39]. Для визначення сірководню широко використовуються високотемпературні сенсори на основі твердих цирконієвих та натрійпровідних, типу NASICON, електролітів [37,39]. Робочі температури для таких сенсорів 500-1300 °C, а швидкодія складає декілька хвилин. Найчастіше в якості індикаторного електрода використовується пориста плівка з платини, що наноситься на твердий електроліт у вакуумі, чи напресований порошок платини [31]. Проте використання платини у якості індикаторного електрода через її низьку селективність, обмежує області

використання твердоелектролітних сенсорів. На електроді встановлюється змішаний потенціал і відхиляється від нернстовської та носить емпіричний характер залежність „потенціал–концентрація” [31,32]. Вольтамперометричні сенсори є найпоширенішими, аналітичні вимірювання можуть проводитися при лінійнозмінній чи сталій напрузі з реєстрацією струмового сигналу, величина якого залежить від концентрації визначуваного компонента [32, 33]. Величина струмового сигналу амперометричних сенсорів прямо пропорційна концентрації визначуваного компонента в газовій суміші. Перевагами амперометричних сенсорів є можливість визначення широкого спектру газів в інтервалі концентрацій від 10^{-1} до 10^{-9} моль/л [33]. Такий тип сенсорів не потребує постійного обслуговування та вирізняється мініатюрністю, низьким енергоспоживанням, високою точністю вимірювань в діапазоні двох-трьох порядків концентрацій визначуваних газів, тривалим терміном експлуатації, та відносною дешевизною. Завдяки цим перевагам амперометричні сенсори займають пріоритетне місце серед засобів моніторингу повітряного середовища. Для визначення H_2S знайшли застосування сенсори [39-45] на основі твердих полімерних протонпровідних мембран типу Nafion з нанесеними на них дрібнодисперсними каталізаторами окиснення сірководню – платиною [39, 40] або золотом [41]. Рідше використовують комірки на основі високотемпературних металокерамічних твердих електролітів. В роботі [45] показана можливість визначення H_2S разом із іншими сполуками сульфуру (SO_2 і CS_2) в складних промислових викидах, методом циклічної вольтамперометрії, що обумовлено індивідуальною циклічною вольтамперометричною залежністю “струм – потенціал” для кожної речовини. В сенсорах сірководню, що серійно випускаються, використовуються електроди з 20 г/м^2 платиновою черню, яка при температурі близько 300°C за допомогою тетрафторетилену закріплюється на пористій мембрані, в якості електролітів використовується сульфатна кислота [32,33,42,43]. Такі сенсори визначають концентрації в діапазоні від 1 до 100 ppm і випускаються провідними світовими

виробниками, як City Technology Ltd (Великобританія) [46], Drägerwerk AG [47], ATMI Sensoric [48] (Німеччина) та Mine Safety Appliances Company (США) [49]. Більшість газоаналізаторів в своєму складі використовують потенціометричні та амперометричні сенсори [23-28, 39-54]. Це обумовлено активністю газових домішок індивідуального походження, що створює передумови для визначення вмісту пристроями, які під дією цих газів генерують електричні сигнали. Електрична природа відгуку спрощує реєстрацію, обробку та збереження інформації. Метрологічні характеристики електрохімічних сенсорів характеризуються високою роздільною здатністю, селективністю, високою швидкістю, надійністю, стабільністю, а також низьким енергоспоживанням і простотою експлуатації. Амперометричні сенсори можуть бути виконані з двома, трьома та чотирма електродами [. Для визначення деяких газів використовують сенсор триелектродного типу, який уявляє собою пластиковий корпус, заповнений рідким або згущеним силікагелем електролітом із розчинів мінеральних кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) і їх солей [44-52]. Електроди таких сенсорів виготовлені із золота, платини та сплавів на їх основі [46-49,69]. Альтеративною можуть стати гетерополікислоти - тверді протонні електроліти, які мають найбільше значення електропровідності за рахунок аномальної рухливості протону [52-67]. Тому обґрунтованим є вибір комірок сенсорів хлору та сірководню на основі твердого протонного електроліту, гідратованій гетерополікислоті стибію, яка за низьких температур та широкого діапазону відносної вологості забезпечує достатнє значення електропровідності [67-68].

Хімічні сенсори мають недолік - зниження (неконтрольоване) чутливості сенсора, яке протягом року складає від кількох до кількох десятків відсотків від початкового значення. А це визначається властивостями каталізаторів, старінням дифузійного опору полімерних плівок, відхиленнями в роботі схем температурної компенсації [32]. Визначення вмісту газових домішок сенсорами є відносним, тобто газоаналізатори на основі хімічних сенсорів потребують систематичної діагностики та періодичного калібрування.

1.3 Методи та пристрої для калібрування та повірки сенсорів

Серед експлуатованих в Україні більше 90% газоаналізаторів мають потребу в повірці, у тому числі 80% – безпосередньо на місці установки, що вимагає організація раціонального метрологічного обслуговування [70]. Точність результатів вимірювань хімічними сенсорами забезпечують засоби метрологічної повірки та калібрування за допомогою повірочних газових сумішей (ПГС). ПГС повинні зберігати сталість складу в часі; задовольняти вимогам чистоти і містити мінімальну кількість домішок; мати прийнятну та метрологічно забезпечену похибку приготування або аналізу; виготовлятися у максимально короткий термін і у достатній для споживача кількості; відповідати техніці безпеки приготування та роботи [70-73]. Незважаючи на значну розмаїтість методів і прийомів приготування ПГС, їх можна об'єднати у дві великі групи: статичні й динамічні. Перші засновані на вимірюванні параметрів стану (об'ємів і тисків), другі – на визначенні параметрів потоків (витрати компонентів, що змішуються) або параметрів газозмішуючих пристроїв (конструктивних і режимних факторів).

Загально визнані методи діагностики та калібрування застосовують еталонні балонні газові суміші або мікродозатори ПГС, тобто пристроїв для одержання малих концентрацій і мікроконцентрацій газів ($1 \cdot 10^{-6} \dots 2\%$) [74-80]. Приготування у балонах під тиском газових сумішей, так само як і безперервне мікродозування газів із балонів, являє собою найбільш ефективний метод одержання ПГС, що має ряд істотних переваг, властивих промисловій технології. За допомогою балонів забезпечується безперервне дозування газів у динамічному режимі без застосування яких-небудь перекачувальних пристроїв. Використання ПГС у балонах дозволяє визначати працездатність приладів після виготовлення, ремонту й у процесі експлуатації без застосування іншого зразкового вимірювального устаткування. До недоліків балонного дозування можна віднести особливі вимоги до матеріалу балона, способу обробки внутрішньої поверхні й

технології заповнення балона газами. ПГС у балонах підлягають атестації за процедурою приготування хімічними методами, на аналітичних установках або за допомогою зразкових приладів [70,75,80-86]. Сьогодні вітчизняною промисловістю пропонується широка номенклатура ПГС у балонах під тиском 5 і 10 МПа, в тому числі і газові суміші сірководню з азотом [74,75]. Основним недоліком є значна агресивність сірководню по відношенню до матеріалу балона, що призводить до скороченого терміну служби і недостатньої точності концентрації газової суміші, особливо, коли концентрація знаходиться на низькому рівні. Крім того, ПГС мають високу вартість так, як на одну повірку витрачається до 4 л повірного газу, тобто одного балона вистачає приблизно на 10...50 повірок [77]. Також через свої габарити такі балони часто неможливо застосувати в місцях розташування газоаналітичних пристроїв. У цьому випадку перевагу мають мікродозатори ПГС [74-75,78-80].

Генератор ПГС являє собою пристрій мікродозування, в якому утворюється ПГС внаслідок змішування речовини, який генерується безперервно в ході хімічної реакції з потоком газу-носія. Стабільне джерело мікропотoku це пристрій, на виході якого внаслідок фізичних або хімічних процесів утворюється стабільна за одиницю часу кількість досліджуваної речовини [70]. Пристрої мікродозування, що випускаються промисловістю – це складні установки, які мають значні габарити, масу й вартість. Принцип дії, технологія мікродозування, конструкція пристроїв, особливості їхньої експлуатації в значній мірі залежать від фізико-хімічних характеристик газів і пари, що дозуються [72,73]. Перераховані фактори впливають на ступінь спеціалізації пристроїв мікродозування. У деяких випадках спеціалізація настільки значна, що пристрій може бути застосовано тільки для мікродозування певного компонента.

Статичне мікродозування є одним з найбільш традиційних методів приготування ПГС і достатньо добре описано в літературі [70,72,87,88]. Метод є простим, економічним й експресним. До недоліків статичних

методів відносять обмежений об'єм ПГС, помітну похибку приготування, нерівномірність розподілення концентрації в об'ємі, можливість розкладання нестійких сполук, а також сильний вплив сорбційних процесів, особливо при роботі з агресивними газами.

Застосування динамічних методів [80-95] дає найкращі результати в тих випадках, коли необхідний безперервний газовий потік з відомою концентрацією компонентів, особливо коли досліджувані гази нестабільні. Всю сукупність динамічних мікродозаторів, що застосовуються зараз, можна розділити за способом приготування ПГС на наступні групи: дифузійні й капілярні мікродозатори, що використовують принцип дифузії через проникну плівку, трубку, ампулу, пористу перегородку або капілярну трубку-натікач [92-94]; карбюраторні мікродозатори, засновані на явищі випаровування рідини в потік газу-носія [85,90]; балонні мікродозатори, оснащені вентилями тонкого регулювання, що зменшують витрати газу до значень $(8-17) \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{с}$ [86]; капілярні мікродозатори, у яких використовуються капілярні натікачі безперервної дії на основі капілярних реометрів і дискретне регулювання на основі капілярних дільників [87]; мікродозатори, що працюють на принципі використання фотохімічних явищ у газах [88]; кулонометричні мікродозатори, в основу яких покладені електрохімічні реакції для генерування газів [89]; хімічні мікродозатори, у яких утворення мікроконцентрацій газів є результатом хімічних реакцій [89,90]; механічні мікродозатори, засновані на застосуванні механічних пристроїв дозування [87].

У даний час жоден з відомих динамічних мікродозаторів не одержав переважного розвитку. Залежно від умов експлуатації, інтервалів застосовуваних концентрацій, фізико-хімічних характеристик газів, які дозуються, а також інших факторів застосовують динамічні мікродозатори, засновані на тому або іншому принципі дії. Важливо відзначити такі переваги динамічних мікродозаторів, як можливість дозування протягом тривалого часу й оперативного регулювання концентрації на виході в

широкому інтервалі значень, що досягають декількох порядків, малу чутливість до помилок, пов'язаних з адсорбцією газів. Деякі динамічні методи прирівнюють до абсолютних, які не вимагають аналізу на виході мікродозатора. Сюди зазвичай відносять пристрої, які виконані на проникних трубках, засновані на змішуванні потоків з дозованими витратами, механічні й кулонометричні.

Метод дифузійного дозування [92,93] дозволяє змінювати масу речовини, яка дифундує, шляхом вибору конструкції ємкості, її геометричних розмірів, матеріалу, з якого вона виготовлена, а також температурного режиму. При цьому, змінюючи витрати газу-носія, можна одержати в динамічному режимі мікроконцентрації газів в інтервалі $1 \cdot 10^{-7} \dots 1 \cdot 10^{-2}\%$. [90-91]. Для практичної реалізації методу необхідні корозійностійкі малосорбуючі матеріали з вибірковою проникністю, такі як фторопласт ФТ 4-МБ, фторопласт-4, силіконова гума, поліефіри, поліетилен, поліпропілен, нейлон, поліамід і полівінілфторид. Метод є універсальним і забезпечує одержання мікроконцентрацій таких газів, як діоксид сульфуру, аміак, хлор, фтороводень, сірковуглець, діоксид нітрогену, метан, бутан, етан, пропан, фосген, метилмеркаптан та інших. За літературними даними, на основі проникних ємкостей може бути приготовано більше 170 різних ПГС, у тому числі більше 90 зразкових газових сумішей [70,87]. Перевагою способу дифузії газів і парів через полімерні мембрани є сталість дифузії протягом тривалого часу, іноді навіть протягом декількох років. Сумарна похибка такого дозування речовини складається з похибки зважування трубок, їх термостатування й витрати газу-носія і становить усього лише 1-2% [93]. Високі метрологічні характеристики дозволяють застосовувати проникні пристрої як стандартні зразки [92-99].

Сірководень легко окиснюється киснем, утворює із іонами важких металів малорозчинні сполуки і має схильність до адсорбції на багатьох матеріалах [7]. Газові суміші сірководню мало стабільні в області малих концентрацій навіть в анаеробних умовах. Зберігання сірководневих газових

сумішей пов'язане зі значними труднощами, тому їх доцільно готувати безпосередньо перед використанням [70]. Тому для генерації сірководню використовують хімічні, в тому числі електрохімічні методи. Хімічні методи пов'язані з перетворенням речовин, що перебувають у різних агрегатних станах – твердому, рідкому, газоподібному, але при обов'язковому перебігу хімічної реакції [91-97]. Застосування хімічного методу вимагає стабілізації цілого ряду факторів, що забезпечують стабільність хімічної реакції, особливо при використанні каталізаторів. В роботі [98] запропоновано спосіб отримання газових потоків із постійною мікроконцентрацією сірководню, що полягає в динамічній газовій екстракції сірководню із водних розчинів сульфідів натрію. В основу покладена реакція гідролізу сульфідів натрію із утворенням сірководню. До недоліків можна віднести необхідність експериментального визначення константи барботера та його термостатування, використання інертного газу носія. Для генерації сірководню використовуються також термохімічні генератори. У такому генераторі в камеру з нагрівачем поміщається відповідна реагентна суміш. Так, сірководень генерується при нагріванні суміші парафіну і елементарної сірки [99]. Фірмою Honeywell International Inc. розроблена серія генераторів газів, в яких використовуються реакції термічного розкладання хімічних сполук [100-112]. В такому генераторі в камеру поміщається відповідна реагентна суміш з нагрівачем [100]. При генерації сірководню використовується суміш сульфідів металів з кислотами, які знаходяться в твердому стані при температурі нижче 50°C і мають вищу кислотність, ніж сірководень. В якості сульфідних матеріалів використовують сульфід кальцію, цинку, купруму, аргентуму, натрію, молібдену, кадмію, плюмбуму або сірковуглець, поліфенілсульфід [100-102]. Серед твердих кислот віддають перевагу органічним сполукам – цитратній, фталатній, бензоатній кислотам і їх кислим похідним та полікислотам. У газогенераторі диоксиду карбону застосовуються карбонати берилію, магнію, кальцію, стронцію, барію [103]. Концентрація ПГС регулюється температурою нагрівача та

тривалістю нагрівання, яка визначається природою речовини, що розкладається. Так, для генератора сірководню температура розкладання знаходиться в межах 120-150⁰С [101], а диоксиду карбону - від 500 до 1500⁰С [103]. Недоліком таких генераторів є значна залежність швидкості реакції розкладання від температури і висока споживана потужність нагрівального елементу, що не дозволяє використовувати такі пристрої в персональних газоаналізаторах.

Серед існуючих способів дозування займає особливе місце кулонометрія. У кулонометричному методі [70] зі 100%-ною ефективністю струму безпосередньо на робочому електроді утворюється газ, що дозується, маса якого є функцією витраченої кількості електрики. Кулонометричне дозування [70] можна здійснити двома способами: введенням компоненту, що утворюється на робочому електроді, безпосередньо в потік газу-носія або отриманням газової суміші відповідного складу за рахунок взаємодії продукту, що утворюється на робочому електроді, з складовими частинами газу-носія або домішками, що спеціально вводяться для цієї мети [109]. Перший спосіб застосовують для отримання газових сумішей з відомим вмістом HCl, HF, O₂, H₂, Cl₂, CO₂, а другий – для отримання водяної пари, оксиду карбону [104-121].

Для приготування газових сумішей з відомим вмістом хлору, бромоводню або йоду запропоновано кулонометричний дозатор з частково зануреним в розчин електроліту робочим електродом [107-111]. Ці дозатори відрізняються від відомих тим, що анодна камера сполучена з пристроєм для рівномірної подачі розчину електроліту і дефлегматорною трубкою, яка має термостатовану сорочку. За рахунок часткового занурення робочого платинового електроду в розчин електроліту швидко досягається рівень необхідної концентрації галогену і забезпечується повне виділення газом-носієм з розчину електроліту речовини, що дозується. Кулонометрична комірка складається з катодної і анодної камер, розділених іонообмінною мембраною. Швидкість надходження електроліту з резервної ємкості в

комірку регулюється капіляром. Висока ефективність електролізу, що наближається до 100%, досягається для хлору при концентрації електроліту 3,6 М KCl і 0,4 М HCl [104,108,110], для бромів - при 0,5 М KBr і 0,1 М H₂SO₄ [109]/ Недоліком цього рішення є значна інерційність, обумовлена недосконалістю вузла десорбції з електроліту газом-розбавлювачем.

Кулонометрична установка "Бірюза" призначена для мікродозування в динамічному режимі ПГС з вмістом кисню в інтервалі 10⁻⁶...1,0% з відносною похибкою не більше ±2% [112]. Дозуюча комірка виготовлена у вигляді пробірки з високотемпературної кераміки на основі диоксиду цирконію, якому за температури від 950 до 1100°C притаманна провідність за іонами кисню з числом переносу не нижче 0,999. На внутрішній і зовнішній поверхні комірки розташовані електроди з платини. Струмopідводи до електродів виконані з платиного дроту. Комірка поміщається в нагрівач, в якому її робоча частина розігрівається до 700-900°C. Газ-носії подається в комірку, а його витрата стабілізується. Зовні комірка омивається атмосферним повітрям. Молекули кисню з атмосферного повітря дифундують до поверхні твердого електроліту, сорбуються на ньому, дисоціюють на атоми, які іонізуються на катоді. Під дією прикладеної напруги іони кисню переміщуються через нагріту кераміку до внутрішнього електроду. На внутрішньому електроді іони кисню віддають електрони в зовнішній ланцюг і рекомбінують до молекулярного кисню, який переходить в ПГС, що поступає на вихід мікродозатора. У стабільному режимі комірка генерує кисень згідно із законом Фарадея [106,112]. Автори патенту [119] запропонували імпульсний генератор хлору, в якому хлор отримують за рахунок хімічної взаємодії HCl з MnO₂:



Реакція відбувається в закритій ємкості, в якій можливе досягнення значного тиску хлору і рівноважного стану процесу (1). Ємкість реактора обладнана електромагнітним клапаном, при відкритті якого замкнута система

перетвориться у відкриту. При цьому тимчасово порушується рівноважний стан, і реакція генерації хлору запускається. Після закриття клапана в реакторі через деякий час настає динамічна рівновага процесу (1). В іншому варіанті цього імпульсного генератора реактор заповнюється керамічною насадкою, гідросульфатом калію і діоксидом мангану. Задану кількість хлору отримують під час короткочасної подачі в реактор газоподібного HCl. При цьому відбувається реакція :



В цьому випадку кількість хлору визначається часом подачі HCl в реактор.

Для генерації сірководню використовують різноманітні хімічні процеси, в основу яких покладено електрохімічне відновлення сірковмісних сполук. Відомий спосіб отримання сірководню хімічним відновленням сульфатної кислоти на графітових електродах при нагріванні до температури 100...145°C, атмосферному тиску і концентрації кислоти 10 моль/дм³ [114]. При всій своїй простоті до недоліків даного способу можна віднести використання гарячих концентрованих розчинів сульфатної кислоти, які несуть потенційну загрозу персоналу та обладнанню, залежність виходу за струмом від вологості повітря, що призводить до необхідності використання сухого газу-носія.

В роботах [120,121] досліджено виділення сірководню на композитних сіркографітових електродах в кислих сульфатних розчинах. Електроди містили 37% об. графіту, що давало оптимальне співвідношення між електропровідністю електрода та вмістом сірки. Сірководень отримували в електролізній термостатованій комірці, розділеній на дві камери іонообмінною мембраною. Крізь катодну камеру відділення пропускали аргон для видалення кисню і в якості газу-носія. Сіркографітовий електрод занурювався в електроліт на 1 см. В якості електроліту використовували розчини сульфатної кислоти концентрацією від 0,05 до 10 моль/дм³, а також

розчин $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ із вмістом $0,25 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_2\text{SO}_4$. Встановлено, що вихід за струмом H_2S сильно залежить від складу електроліту, зокрема, від концентрації кислоти і іонів калію. Вихід за струмом становив 80% в розведений ($0,05 \text{ моль/дм}^3$) кислоті, і збільшувався до 100% з додаванням K_2SO_4 . В патенті [121] для отримання сірководню в імпульсному режимі запропоновано твердоелектролітні комірки. До складу мікродозатора сірководню у водні входить твердоелектролітний елемент $\text{Pt}|\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}_2\text{S}|\text{Pt}$, в якому газ-носії (водень) при підвищеній температурі вступає в хімічну реакцію з сіркою, що входить до складу сульфід аргентуму, з якого складається електрод [120,121]. Швидкість утворення сірководню залежить від температури елемента, напруги, прикладеної до елемента, і конструкції елемента. Змінюючи температуру і прикладену до електродів комірки напругу, можна регулювати швидкість утворення сірководню в межах декількох порядків. До недоліків цього дозатора можна віднести необхідність наявності джерела чистого водню, витрати енергії на нагрівання до 800°C електрохімічної комірки, відхилення від закону Фарадея, що спостерігаються при високих значеннях температури і напруги, і стає помітним випаровування сірки з сульфід аргентуму. Найбільш широко в якості сірковмісних сполук при електрохімічному отриманні сірководню використовують сульфід важких металів. В [122] запропоновано генератор, що має складнопрофільну систему гребінчастих електродів, які розділені твердим електролітом (іонообмінною мембраною Nafion). Газ-носії продувається через розгалужену систему повітряних порожнин газогенеруючих електродів. Окрім цього, електродна система контактує з електролітом, яким наповнений резервуар. В якості електроліту використовується сульфатна кислота. Генеруючий електрод виготовлено з сульфід срібла, а протиелектрод – з платини.

Відомий електрохімічний спосіб відновлення сірки на свинцевому катоді, вкритому сумішшю сульфід плюмбуму із сіркою у співвідношенні 1:1...1:0,5 в розчині кислоти з pH 0,2...1,0 за температури 40°C [123].

Основним недоліком цього електролізера є низький вихід за струмом сірководню, що становить 65...75%. Для підвищення виходу за струмом цільової реакції було запропоновано замінити свинцевий катод на рідкий ртутний, перенапряга виділення водню на якому висока [123]. В обох випадках в якості аноду використовувалася платинова сітка.

Відомий генератор сірководню [124], електрод якого складається із суміші сульфідів гідраргіриту і/або сульфідів плюмбуму, елементарної сірки і вугільного порошку. Використання HgS або PbS призводить до утворення на поверхні електродів металічного шару ртуті або свинцю, які порівняно із іншими металами мають істотно більш високу перенапрягу виділення водню, за рахунок чого побічна реакція відновлення води перебігає при значно більш негативних електродних потенціалах [83]. Окрім того, утворені метали реагують із елементарною сіркою, що входить до складу електрода, утворюючи HgS і PbS . Окремі компоненти електроду входять до складу електрода в певних масових співвідношеннях, щоб мати достатню ємкість для утворення H_2S і гарантувати задовільну механічну стійкість і електропровідність. Електроди виготовляють нагріванням кварцової трубки довжиною 5 см і діаметром 5 мм, заповненої сумішшю компонентів, до 125°C , щоб електродна суміш рівномірно розплавилась і утворила гомогенну в'язку масу, в яку занурюють свинцевий струмовідвід. Після охолодження електрод поміщується в комірку електролізера, що складається із двох камер розділених іонообмінною мембраною. Анодом слугує сталевий електрод. За допомогою дозуючого насоса деаерований розчин $0,005 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ із швидкістю потоку 4 мл/хв. нагнітається безперервно в анодний і катодний простір. Газо-сірководневу суміш отримують в десорбційному відділі, крізь який пропускають газ-носії. Електрохімічне відновлення компонентів електрода сірки дозволяло отримувати концентрацію H_2S в межах від 0,5 до 0,8 ppm. При експлуатації вихід за струмом досягав практично 100%. Відтворюваність у всій області концентрацій складала $<1\%$. Недоліком цього генератора є використання токсичних матеріалів, необхідність постійної

подачі електроліту, із якого потрібно видалити розчинений кисень, в відсіки електролізера, перебіг цільової реакції в приповерхневих шарах електрода, що зменшує частку використання активних речовин при одиничному завантаженні електрода в електролізер, і необхідності періодичної регенерації його, яку проводять після демонтажу в нагрітій до 115°C ванні ртуті при повному зануренні протягом 60 хвилин.

З метою максимального наближення засобів градування і повірки до засобів вимірювання у ряді аналітичних приладів застосовують вбудовані джерела ПГС. Вбудовані пристрої є мікродозаторами, що безпосередньо входять до складу приладу і пов'язані з ним єдиним конструктивним виконанням. Застосування внутрішнього стандарту, яким по суті є вбудований мікродозатор, підвищує оперативність в роботі і достовірність результатів вимірювання [70]. Специфічні системи мікродозаторів, як правило, вбудованого типу застосовують при функціонуванні хроматографів і масспектрометрів [125]. Ці пристрої, хоч і є автономним з погляду виконуваних функцій, є невід'ємною частиною апаратури, яка забезпечує встановлені умови проведення вимірювань. До них відносяться системи, що здійснюють мікродозування газу в іонізаційну камеру мас-спектрометра або в розділову колонку і детектор газового хроматографа.

Вбудовані генератори мікроконцентрацій озону фірми "Environment com." застосовують у складі аналізаторів озону. Генератори базуються на фотохімічному принципі дії, виконують цілий ряд функцій, будучи одночасно джерелом стабільної концентрації озону, джерелом газової суміші для калібрування аналізаторів, а нерідко і стандартним зразком [125].

Надзвичайно зручним є використання вбудованих мікродозаторів на основі дифузійних проникних ємкостей. Так, у складі флуоресцентного газоаналізатора на діоксид сульфуру передбачено вбудований генератор діоксиду сульфуру [126]. Генератор заснований на дифузії молекул газу-забруднювача через полімерну мембрану з фторопласту-4 в потік очищеного газу-носія. Геометричні розміри мембрани (товщина і діаметр) визначають

значення концентрації, що дозується, при заданій температурі. На значення вихідної концентрації впливає похибка підтримки температури мембрани ($\pm 0,05^\circ\text{C}$) і сталість витрати газу-носія, які повинні бути стабілізовані особливо ретельно. Вбудований генератор ПГС, робота якого ґрунтується на дифузії фториду водню з газопроникних трубок, розроблено для повірки газоаналізатора на фторид водню [126-128].

Вбудовані електрохімічні мікродозатори широко застосовують в стаціонарних газоаналізаторах для визначення мікроконцентрацій кисню. В цьому випадку засоби мікродозування відрізняються простотою, невеликими габаритами і засновані на тих же принципах дії, які покладені в основу роботи приладів. Це виправдовує їх застосування як вбудованих. Вбудований мікродозатор динамічного типу використовується в газоаналізаторі ГЛ-5108 для періодичного контролю роботи приладу по мікроконцентраціях кисню і конструктивно входить в контрольну лінію газоаналізатора [126]. Необхідний при роботі мікродозатора кисень генерується у вбудованому електролізері, який є скляною ємкістю, наповненою електролітом (10% розчин КОН), в якому розміщені точкові платинові електроди. Мікродозатор генерує в потоці водню мікроконцентрації кисню в інтервалі від $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}\%$.

Всі вище перераховані пристрої входять до складу стаціонарних приладів. Проте, в сучасному моніторингу навколишнього середовища широко застосовуються розгалужені мережі газоаналітичних пристроїв, що дозволяє отримувати інформацію про викиди шкідливих речовин на значній території на центральному пульті газоаналітичної системи. В мережевих системах сенсори можуть знаходитися в важкодоступних місцях, що приводить до складнощів в їх обслуговуванні і повірці. Розроблена значна кількість малогабаритних мікродозаторів повірочних газових сумішей, що входять до складу газового датчика і керуються по команді з центрального пульту. Конструктивно, зазвичай, сенсор та генератор монтуються в єдиний корпус, який містить дві камери - сенсорну і вбудованого генератора. При

цьому камери сенсора і генератора сполучені дифузійним каналом, а перевірка працездатності відбувається за аналізом зміни вихідного сигналу сенсора в часі при короткочасній подачі перевірного газу, так званий концентраційний імпульс. У таких пристроях частіше за все використовуються хімічні або електрохімічні генератори. У твердоелектролітному датчику кисню вбудований генератор є його складовою частиною [129]. Датчик складається з двох електролітичних комірок - вимірювальної та генераторної. Комірки зібрані з дисків, виконаних із стабілізованої цирконієвої кераміки. На диски нанесені платинові електроди. Зібраний елемент є компактним пристроєм з внутрішнім об'ємом (0,3-0,4 см³), де створюється стандартний парціальний тиск кисню для роботи електрода порівняння. Струмопідводи внутрішніх і зовнішніх електродів виконані з платини. Вимірювальна комірка генерує ЕРС (E), пропорційну відношенню парціального тиску кисню на обох сторонах диска P_1 і P_2 відповідно до рівняння Нернста. Таким чином, якщо відомий парціальний тиск P_2 відповідного кисневого стандарту, то за рівнянням Нернста може бути визначене невідоме значення P_1 . Застосування внутрішнього стандарту виключає необхідність в зовнішніх джерелах кисню.

Для генерації сірководню використовуються термохімічні генератори. У такому генераторі в камеру з нагрівачем поміщається відповідна реагентна суміш. У винаході [130] сірководень генерується при нагріванні суміші парафіну і елементарної сірки. Пристрій містить корпус, до складу якого входить робоча камера, де розташовано сенсор сірководню і яка сполучена газовими каналами різної довжини із пристроєм повірки працездатності сенсора, що виконано у вигляді резервуара, який складається із двох секцій – внутрішньої та зовнішньої. Внутрішня секція заповнена сумішшю парафіну і елементарної сірки та містить нагрівач, який при 100...180⁰С розплавлює суміш, що починає виділяти сірководень, який під дією різниці температур конвективно поступає в робочу камеру, де і реєструється сенсором. В зв'язку із різною довжиною газових каналів забезпечується направлена конвекція по

всьому газовому тракту. Після реєстрації газоаналізатором досягнення граничних значень концентрації 3 та 10 мг/м³ сірководню нагрівач відключається від джерела живлення. Парафін, охолоджуючись, твердне, і процес виділення сірководню закінчується. Робоча камера конвективно очищується від залишків сірководню і повертається у вихідний стан. Недоліком запропонованого пристрою є його інерційність через значний внутрішній газовий об'єм.

Фірмою Honeywell International Inc. налагоджено випуск газових датчиків з вмонтованими генераторами газу, в яких використовуються реакції термічного розкладання хімічних сполук [65]. У такому генераторі в камеру з нагрівачем поміщається суміш сульфідів металів з твердими кислотами, які знаходяться в твердому стані при температурі нижче 50°C і мають вищу кислотність, ніж сірководень. У якості сульфідних матеріалів використовують сульфід кальцію, цинку, купруму, аргентуму, натрію, молібдену, кадмію, плюмбуму або сірковуглець, поліфенілсульфід. Серед твердих кислот віддають перевагу органічним сполукам – цитратній, фталатній, бензоатній кислотам і їх кислим похідним та полікислотам. Концентрація повірочної газової суміші регулюється тривалістю нагрівання і температурою нагрівача, яка визначається природою речовини, що розкладається. В момент перевірки і калібрування електрохімічного сенсора суміш сульфіда із кислотою нагрівається до 120...150⁰C, що призводить до виділення сірководню і зростання тиску в камері генератора. Під дією градієнта тиску між камерами генератора та камерою робочого електрода сірководень через калібрований канал, який сполучає ці камери, поступає в останню. При цьому в ній зростає парціальний тиск сірководню, що фіксується сенсором. Після процедури тестування нагрівання вимикають. Недоліком таких генераторів є безперервне виділення із незначною швидкістю сірководню в міжповірочний період, що веде до швидкого вичерпання закладених компонентів суміші і постійного збільшення фонового струму сенсора, яке збільшує його роздільну здатність, значна

залежність швидкості реакції розкладання від температури і висока споживана потужність нагрівального елементу, що не дозволяє використовувати такі пристрої в персональних газоаналізаторах.

В патентах [131, 132] для отримання сірководню в імпульсному режимі запропоновано твердоелектролітні електрохімічні комірки. В одному із запропонованих варіантів основою твердого електроліту є гідросульфат калію. Окрім нього до складу входить компонент, який зазнає електрохімічного перетворення, і вода. Електроліт генератора сірководню складається з 50% KHSO_4 , 30% S і 20% H_2O . При нагріванні до 95°C суміш цих речовин плавиться і її заливають у пластикову обичайку, де вона застигає при охолоджуванні. З обох боків до застиглого електроліту притискають електроди з вуглецевої повсті або вуглецевої тканини, які володіють необхідною газопроникністю. При проходженні струму на катоді виділяється водень, який вступає в реакцію з сіркою, що міститься в електроліті, з утворенням сірководню. В іншому варіанті замість суміші $\text{H}_2\text{O}+\text{S}+\text{KHSO}_4$ для отримання сірководню в якості електроліту використовувалася фосфатна кислота, якою просочена пориста склокерамічна матриця. В цьому випадку катод складався із спеченої суміші порошків вуглецю (40%) та сірки. В процесі електролізу на катоді утворювався сірководень та водень. Значним недоліком електрохімічного отримання сірководню в електрохімічних комірках з використанням запропонованих твердих електролітів є екстремальна залежність виходу за струмом сірководню від відносної вологості газу-носія. Максимальний вихід за струмом сірководню становив 85% при вмісті води $0,75 \text{ г/м}^3$ і зменшувався як при збільшенні, так і при зменшенні вологості газу-носія. Окрім того, для прискорення процесу тестування до складу пристрою входить електромеханічна система витіснення газу із камери генератора в камеру сенсора, що призводить до ускладнення конструкції апаратури.

Відомий триелектродний електрохімічний сенсор сірководню із вбудованим генератором сірководню [133]. Газовий сенсор і газовий

генератор виконані як повністю роздільні вузли. Корпус сенсора має форму плаского усіченого конуса із отвором в середині. Генератор сірководню виготовлено у формі таблетки, діаметр якої вибрано таким чином, щоб вона входила в центральний отвір сенсора, причому поверхня чутливого електрода сенсора і поверхня газогенеруючого електрода генератора при щільному з'єднанні сенсора і генератора лежать в одній площині. Ця ж ідея реалізована у вигляді двох окремих планарних (пласких) вузлів – сенсора та генератора. Сенсор є триелектродною електрохімічною коміркою, електроди якого лежать в одній площині. Робочий електрод виконано у вигляді кільця, яке оточує отвір, що виконаний в корпусі сенсора. Допоміжний та газогенеруючий електроди генератора виконано у формі дисків, що лежать в одній площині. При монтажу за газовим сенсором розташовано газовий генератор, який по всій поверхні щільно контактує із сенсором, а газогенеруючий електрод повністю закриває отвір в центрі кільцевого робочого електрода. До недоліків обох типів запропонованих конструктивних рішень можна віднести можливість при нещільному монтажі сенсорного і генераторного вузлів попадання сірководню на платино-платинооксидний електрод порівняння сенсора, що може призвести до некоректної роботи останнього. Окрім того, при планарному розміщенні електродів сенсора можлива нерівномірна поляризація робочого електрода, що може вплинути на показання сенсора. Хоча представлений генератор позиціонується як генератор сірководню, із патенту незрозуміло, за рахунок перебігу яких електрохімічних реакцій має утворюватися сірководень, що не дозволяє оцінити ресурсні можливості генератора.

З вищенаведеного аналізу методів та засобів повірки та діагностики газоаналізаторів випливає, що для вирішення проблеми автоматизації перевірки працездатності газоаналітичного обладнання для визначення хлору та сірководню більш за все підходять дозатори мікропотoku кулонометричного типу, в яких із 100%-ною ефективністю струму

безпосередньо на робочому електроді утворюється дозований газ, кількість якого є функцією витраченої кількості електрики.

1.4. Постановка задачі, вибір напрямку досліджень та проблематика

Сірководень, окисли азоту, хлор, аміак, CO, SO₂ є основні пріоритетні забруднювачі, тому очевидна необхідність їх контролю як в повітрі робочої зони, так і в атмосферному повітрі в рамках завдань глобального моніторингу стану атмосфери. Наприклад, розвиток індустрії виробництва вуглеводнів із біологічних відходів та нарощення вітчизняного видобутку газу, які через геологічні і морфологічні умови відзначаються високим вмістом сірководню – нервово-паралітичної речовини, що здатна прискорювати корозію і посилювати водневу крихкість конструкційних матеріалів зумовлює потребу в надійних, точних, із низькою вартістю приладах і газоаналітичних системах для моніторингу токсичних газів при реалізації заходів з автоматизації виробництва, охорони праці, протикорозійної і екологічної безпеки та захисту навколишнього середовища.

Усі існуючі на теперішній час засоби та методи контролю не можуть бути використані для створення розгалужених автоматичних систем контролю, що включають десятки та сотні первинних перетворювачів інформації [70]. Останнім необхідна мініатюрність, незначне енергоживлення, низька вартість та можливість установки у важкодоступних місцях, а у разі сірководню – вибухо- та пожежобезпека. Таким вимогам в більшості випадків задовольняють хімічні сенсори та сенсорні методи контролю. До теперішнього часу в Україні було відсутнє виробництво сенсорів хлору, сірководню на основі яких можна налагодити випуск портативних та дешевих приладів або автоматизованих стаціонарних систем безперервного моніторингу повітряного середовища. Такі сенсори й прилади на їх основі конче потрібні для підвищення рівня техніки безпеки в закритих

приміщеннях, промислових та комунальних підприємствах. На сьогоднішній день вже накопичено досвід та є відповідна матеріальна база для розробки та виробництва (наукоємного) хімічних сенсорів. З урахуванням сучасних тенденцій, досягнень та стандартів у цій галузі створена уніфікована серія сенсорів КПП ім. Ігоря Сікорського токсичних та вибуховонебезпечних газів, але для випуску мульти- та односенсорних газоаналітичних приладів, придатних до комплексного екологічного моніторингу на предмет безпечності для перебування людини чи проведення технологічних процесів, необхідно мати надійні засоби, які надавали б інформацію щодо екологічного стану атмосферного повітря України та корозійного стану стратегічних споруд (мостів, водо-, нафто-, газопроводів та ін.). Тому на першому етапі за мету ставилося створення простих в експлуатації та надійних сенсорів (засобів), що за технічними параметрами повинні переважати закордонні аналоги, а для деяких сенсорів, і мати світовий пріоритет. При цьому, наголос був на розробку сенсорів без використання дорогоцінних матеріалів, щоб бути імпортонезалежними, а в перспективі, стати лідерами-експортерами для проведення екологічного моніторингу. Створювані сенсори повинні бути придатними для безперервної роботи протягом 1÷2 років у повітряному середовищі з відносною вологістю від 10 до 90% (короткочасно при 0÷100% без крапельної конденсації) при температурах від -30 до +50°C та у присутності будь яких паро- газових домішок на рівні кількох ГДК. Тому, створення сенсорів (без попередньої підготовки (активації)) дозволить вимірювати концентрацію різних діапазонів хлору (від 0-1000 ppm), для сірководню (від 0-100 ppm) з часом відгуку 90 % сигналу менше 10 с або з часом відгуку 95% сигналу менше 15 с, з абсолютною похибкою вимірювання не більше 15%.

На сучасному етапі розвитку комплексу технічних засобів для екологічної безпеки з контролю газових викидів та витоків в повітряне середовище існують три основні проблеми.

Перша проблема. При селективному визначенні небезпечного компонента в складній газовій суміші за допомогою сенсорів КПІ ім. Ігоря Сікорського, яким притаманні простота експлуатації, доступність, точність вимірювання, надійність та низьке енергоспоживання використовуються каталітичні електроди, на яких перебігає реакція окиснення/відновлення визначуваного газу із генерацією постійного струму, що є мірою концентрації компонента. Однак, проблемою хімічних сенсорів є втрата ними з часом чутливості до визначуваного компонента, що відбувається за випадковим та неконтрольованим характером, не підлягає математичному опису і, відповідно, не прогнозованою. Тому газоаналізатори, «серцем» яких є сенсори, потребують відповідного систематичного контролю. Зазвичай перевірка виконується висококваліфікованим обслуговуючим персоналом щомісячно. Використання газоаналізаторів у важких та агресивних умовах навколишнього середовища потребує більш частішої їх перевірки, наприклад, один раз на тиждень.

В сучасному моніторингу навколишнього середовища широко застосовуються розгалужені мережі газоаналітичних пристроїв, що дозволяє отримувати інформацію про викиди шкідливих речовин на значній території на центральному пульті газоаналітичної системи. Проте це пов'язано зі складнощами в обслуговуванні і повірці сенсорів, значними затратами на метрологічне їх забезпечення, а враховуючи багатокілометрову протяжність мультиканальних ліній й розміщення сенсорів у важкодоступних й небезпечних для перебування людини місцях, стає зрозумілою нагальна потреба в усуненні необхідності виїзду персоналу для тестування і повірки сенсорів.

Друга проблема. В Україні загально визнаним методом діагностики та калібрування є застосування еталонних балонних газових сумішей. Основним недоліком такого способу є значна агресивність сірководню, хлору, аміаку по відношенню до матеріалу балона, що призводить до скорочення терміну служби і недостатньої точності концентрації газової

суміші, особливо коли концентрація знаходиться на низькому рівні. Крім того, повірочні газові суміші (балонні) мають високу вартість. Також через великі габарити такі балони неможливо застосувати в місцях розташування газоаналітичних пристроїв. Регулярні перевірки гарантують точність газоаналізатора відразу після калібрування, але сенсори можуть виходити з ладу між повірками, тому рекомендується перевіряти їх функціональні можливості перед кожним використанням. Такі випробування відносяться до «bump»-тесту, в якому газоаналізатор незначний час піддається дії газу для встановлення часу спричиненої реакції сенсора. Якщо покази газоаналізатора встановлюються швидко і знаходяться в межах заданого процентного відхилення в порівнянні із концентрацією тестового газу, то вважають, що газоаналізатор функціонально є придатним для використання. Для вирішення задач з автоматизації перевірки працездатності газоаналітичного обладнання більш за все підходять електрохімічні джерела мікропотoku (мікрогенератори) кулонометричного типу, в яких зі 100% ефективністю струму на робочому електроді безпосередньо утворюється газ, маса якого є функцією витраченої кількості електрики. З метою скорочення експлуатаційних витрат на метрологічне забезпечення сенсорів в останніх розробках провідних газоаналітичних фірм («City Technology» (Великобританія), «Sensoric» (Німеччина), «Monoox» (Франція)) намітилася тенденція оснащення сенсорів джерелом газу. Проте на сьогоднішній день не існує розробок компактних малогабаритних генераторів токсичних газів (ані на хлор, ані на сірководень) для повірки сенсорів. Тому одним з напрямків даної дисертаційної роботи є створення такого малогабаритного генератора. Реалізація цієї ідеї дає змогу розробити компактні генератори повірочних газових сумішей мікроконцентрацій газів (мікрогенератори), придатних для перевірки працездатності, градуювання, повірки і сертифікаційних випробувань газоаналітичних приладів і систем різних типів, а також дозволяє реалізувати періодичні перевірки працездатності сенсора в безпосередньому місці розташування газоаналітичних пристроїв. Перевірку

проводять за аналізом зміни вихідного сигналу сенсора в часі при короткочасній подачі газу від мікрогенератора, що безпосередньо входять до складу сенсорного блоку і пов'язані з ним єдиним конструктивним виконанням. Застосування внутрішнього еталону, яким по суті є вбудований мікрогенератор, дозволить підвищити оперативність в роботі і достовірність результатів вимірювання сенсора і вирішить проблему експресдіагностики.

Надійність розроблюваних мікрогенераторів, як джерел повірочних газових сумішей, визначається відтворюваністю залежності концентрації вироблюваного газу від сили струмового навантаження, чим має забезпечуватись достовірність результатів калібрування за їх допомогою. Розроблювані мікрогенератори та сенсорні блоки на їх основі повинні мати задовільні динамічні характеристики й зберігати працездатність при будь-якій просторовій орієнтації. Цим вимогам може відповідати пристрої, у яких використовується твердий або матричний електроліти. При цьому як базовий спосіб виготовлення комірок як нових сенсорів, так і мікрогенераторів може бути використана оригінальна технологія пошарового пресування, що застосована при розробці сенсорів уніфікованої серії КПП ім. Ігоря Сікорського. Для визначення оптимальних режимів генерації газів в комірках мікрогенераторів, розроблених на основі теоретично обґрунтованих електрохімічних систем, важливим завданням даної дисертаційної роботи має стати дослідження механізму електродних процесів, що перебігають на струмопровідних матеріалах і електрохімічного окиснення/відновлення робочих матеріалів та встановлення їх придатності до селективної генерації хлору, сірководню та ін. Також необхідно дослідити поведінку каталітично активних електродних матеріалів для допоміжного електрода (анода) мікрогенератору. У якості таких електродних матеріалів можуть бути використані нестехіометричні модифікації оксидів, а саме мангану, рутенію, кобальту, що широко використовуються в прикладній хімії. Ці матеріали відносно дешеві і мають малу поляризуємість, що при використанні їх як активної речовини допоміжного електрода, є цікавим з точки зору

зменшення напруги на комірці мікрогенератору, а водночас і енергоспоживання.

Третя проблема. Існує великий асортимент різноманітних сенсорів, як за типом (потенціометричні, кулонометричні, кондуктометричні, амперметричні), так і за розміром та вагою. І не існує генераторів-мікрогенераторів (заплановано створення в рамках виконання дисертаційної роботи, що наведено вище). Тому необхідна розробка конструктивного виконання/з'єднання їх в єдиний блок-модуль (чутливого елементу сенсору та комірки мікрогенератора), який дозволить проводити безперервний хіміко-аналітичний контроль, дистанційно діагностувати, калібрувати (повіряти) та сервісно обслуговувати. Розробка таких блок-модулів передбачає виконання низки задач, пов'язаних з дослідженнями кінетики масообмінних процесів та конструкційних розробок, спрямованих на спряження двох принципово різних електрохімічних систем. Масообмін між мікрогенератором та сенсором може здійснюватися конвективною або молекулярною дифузією. Перевага конвективної дифузії полягає у тому, що її власне конвективна складова легко й достатньо точно контролюється технічними засобами – побудниками витрат і витратомірами. Це спрощує саму процедуру повірки сенсора, проте ускладнює конструкцію блок-модуля потребою в додаткових пристроях – побуднику витрат і витратомірів. Перевага молекулярної дифузії полягає у можливості її використання без додаткових технічних засобів окрім джерела повірочного газу і сенсора, що підлягає повірці. Проте необхідно детально дослідити кінетику дифузійних і супутніх їм адсорбційних процесів, сукупність яких може визначати як тривалість перехідного періоду операцій, пов'язаних з калібруванням сенсорів, так і відтворюваність результатів, тобто їх похибку.

В більшості випадків масоперенос у сталому об'ємі газу між конструктивними елементами модуля, який відбувається за законами молекулярної дифузії, спотворюється внаслідок здатності газу до стиснення при перепадах тиску, через що стабільні умови молекулярної дифузії

змінюються неконтрольованим чином на нестаціонарні конвективні процеси, що ускладнює калібрування сенсора вбудованим до блок-модуля.

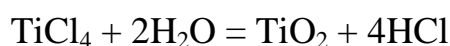
Тому першочерговим завданням, базуючись на фізико-хімічних властивостях визначуваних газів (Cl_2) є теоретично обґрунтований вибір хімічних систем, а відповідно, і матеріалів для композиційних електродів дозаторів мікрогенераторів та відповідних електролітів, які б забезпечували протягом тривалого періоду неперервної роботи в широкому діапазоні струмових навантажень отримання цих газів із 100% виходом за струмом.

Таким чином, розробка патентно «чистих» вітчизняних швидкодіючих, працездатних при будь-якій просторовій орієнтації, малогабаритних (мініатюрних) вагою до 200 г сенсорних систем первинних перетворювачів/сенсорів в складі з мікрогенератором (МГ) або з імітатором визначуваних шкідливих газових домішок тотожного конструктивного виконання стане основою по створенню інтегрованого комплексу сенсорного пристрою контролю повітряного середовища екологічно небезпечних виробництв. Тому актуальним є створення системи моніторингу на основі аерокосмічного зондування і наземного оперативного супроводу з використанням стаціонарних і пересувних постів спостережень з тим, щоб не допустити локальних катастроф, а для цього необхідно створити комплекс засобів екологічно-корозійного моніторингу для оцінювання та прогнозування можливих ризиків. Цей комплекс повинен мати в складі сенсори та мікрогенератори для газоаналітичних приладів, які використовуються для діагностики, повірки та зможуть визначати концентрації шкідливих газових домішок у повітряному та водному середовищах з метою оцінювання стану екологічної безпеки України та її металофонду, знайти шляхи для його збереження.

Такий інтегрований комплекс з автоматизованими системами раннього виявлення надзвичайних ситуацій та оповіщення заплановано створити у якості невід'ємної складової частини Єдиної Державної системи цивільного захисту на потенційно небезпечних об'єктах.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості інертної струмопідводної основи електродів застосовувався порошок титану марки ПТЕС з розміром зерна 0.20 ± 0.05 і 0.40 ± 0.05 мм. Для і активації порошок титану травився у 30...50%-му розчині H_2SO_4 при температурі 60...70⁰С до інтенсивного газовиділення протягом 10...30 с з наступним багатостадійним промиванням проточною (до $\text{pH} \leq 3$), а потім дистильованою водою. Після декантації води титан сушили при температурі 60-90⁰С. А в якості чутливого електрода використовувався титановий порошок, на який наносили каталізатори термічним розкладанням TiCl_4 , RuOHCl_3 [134,135]. Розрахована кількість солі металу розчинялася у воді, додавалась до титанового порошку і сушилась під ламповим рефлексом, після чого активованій Ті обпалювався протягом години у муфельній печі при температурі 410 ± 10^0 С. При цьому перебігала реакція



При одержанні каталітичних порошоків TiO_2/Ti та RuO_2/Ti проводилися заходи щодо підтримання високої концентрації водяної пари в газовому середовищі.

Хлорид та сульфід срібла виготовлялись з нітрату срібла, одержаного розчиненням металу в азотній кислоті, за відомими методиками приготування малорозчинних солей [136].

Фторопластові діафрагми з пористістю 50% готувались із суміші хлориду амонію з порошком фторопласту ФТ-4 в об'ємних співвідношеннях 50:50. Навіска суміші пресувалась при 150 кПа і обпалювалась при 420⁰С протягом години. У роботі застосовували реактиви марки "хч" та «чда».

Опір досліджуваних комірок вимірювали мостом змінного струму Р-5086 на частоті 10 кГц. У ланцюгу вимірювання потенціалу опір становив 5...10 Ом.

Досліди проводили при температурі $20 \pm 1^\circ\text{C}$, атмосферному тиску 745 ± 10 мм рт. ст. і витратах повітряної суміші 0.020 ± 0.0004 м³/год. Інші умови проведення дослідів наведені по мірі їх розглядання.

У рівняннях, що описують дифузію, кінетику хімічних та електрохімічних реакцій та рівнянні Нернста концентрація компоненту газової суміші наводиться у розмірності [моль/дм³] або пропорційній їй [атм]. При цьому в умовах постійного атмосферного тиску різні за фізичним змістом розмірності [ppm] (1 моль газу в $1 \cdot 10^6$ моль повітряної суміші) і [$\times 10^{-6}$ атм] переводяться одна в одну за сталою лінійною залежністю [70]. Тому, при застосуванні мікроконцентрацій газів у повітряних сумішах, розрахунки та подання експериментальних досліджень наводилися зі зручнішою розмірністю ppm або мг/м³. Визначення впливу відносної вологості та температури повітряних сумішей проводилися на технічній базі фірми Analytical Control Instruments (ACI) GmbH (м. Берлін, Німеччина). Величину відносної вологості контролювали дзеркальним гігрометром за точкою роси.

Як один з варіантів в якості електролітів використовувалися хлорид літію, фосфатна, сірчана, хлоридна кислоти, якими просочувалися комірки елементів сенсорів, при цьому концентрація цих розчинів розраховувалася таким чином, щоб вони були невисихаючими. Другим варіантом були комірки сенсорів з твердими електролітами, результати синтезу та їх дослідження описано в підрозділі 2.2.

2.1 Вибір та дослідження синтезованих твердих електролітів для сенсорних пристроїв

Для створення чутливих елементів сенсорів хлору, сірководню необхідно було обрати твердий або матричний електроліти з високою електропровідністю та малою корозійною агресивністю, а також електродні матеріали] з високою селективністю для визначення певного газу. Важливою вимогою для чутливих елементів сенсорів є забезпечення їх стабільної

роботи в різних умовах навколишнього середовища. Тому при розробці, а також при дослідженні завжди враховувалися всі можливі впливи на характеристики сенсора: зміна вихідного сигналу за регламентований проміжок часу; робочий діапазон температур; час (швидкодія) рис. 2.1; надійність конструкція, маса, габарити, вартість.

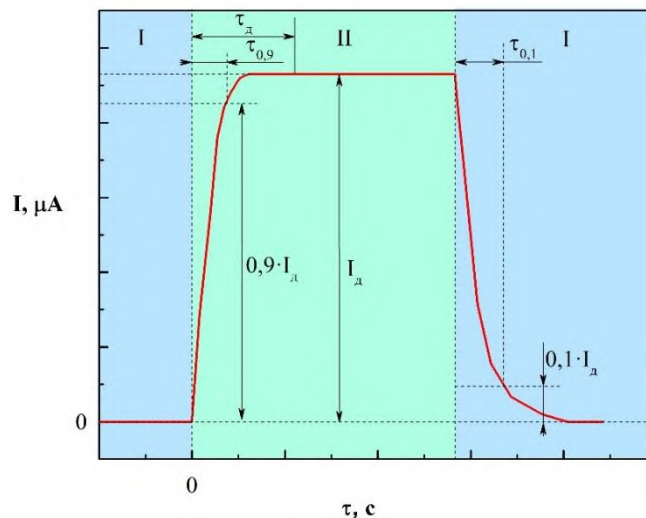


Рис. 2.1 Визначення часу (швидкодії) сенсора.

Зона: I – в повітрі, II – концентрація газового компонента

Динамічні характеристики чутливих елементів сенсорів визначаються стабільністю індикаторного електрода, який частково залежить від провідності електроліту. Тривалість експлуатації сенсора при цьому буде визначатися фізико-хімічними властивостями електроліту під дією атмосферного повітря і навколишнього середовища. Для більшості сенсорів можна обмежити діапазон зміни відносної вологості від 10 до 90% і температури від -30 до $+50^{\circ}\text{C}$. В такому діапазоні відносної вологості та температури електроліт не повинен пересихати або утворювати кристалічні осадки, які можуть вплинути на властивості плівки електроліту на поверхні електрода. Рідкі матричні електроліти мають високу корозійну агресивність. Більшість газів може розчинятися у таких електролітах і суттєво впливати на роботу чутливого елементу сенсора і зменшувати термін його експлуатації. Багато речовин володіють електропровідністю за різними іонами.

Електропровідність таких речовин насамперед визначається рухливістю іона, який проводить електричний струм. Протонні провідники мають найбільше значення електропровідності за рахунок аномальної рухливості цього іону. Тому обґрунтованим є вибір чутливих елементів сенсорів хлору та сірководню на твердому протонному електроліті - гідратованій гетерополікислоті стибію, яка за низьких температур та широкого діапазону відносної вологості забезпечує достатнє значення електропровідності. Гідратована гетерополікислота на основі стибію – полісурьм'яна кислота, сурм'яна кислота, а також гідрат пентаоксиду стибію, ПСК, гідрат оксиду стибію (V) – в першому наближенні має формулу $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n = 1 \dots 6$. Були автори, що зазначали - кількість молекул води може досягати більших значень і по різному інтерпретували хімічну формулу ПСК: $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [137 – 141]; $(\text{H}_3\text{O}^+)_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [139]; $\text{HSb}(\text{OH})_6$ [140]; $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [141]. Різна структура ПСК: аморфна, кристалічна, склоподібна. Аморфна ПСК (ПСК-А) утворюється в початковий момент синтезу. Вона має високий ступінь гідратації (може досягати 30), але потім відбувається швидка втрата води. Зразки аморфної ПСК можуть включати від 3 до 8 молекул води на одну молекулу Sb_2O_5 ($n = 5 \dots 8$, $n = 4 \dots 5$, $n = 3$). ПСК-А не є стабільним продуктом - в часі самочинно переходить в кристалічну полісурьм'яну кислоту (ПСК-К). В процесі зберігання сухих зразків при кімнатній температурі ознаки кристалічності виявляються приблизно через три місяці і через 1,5...2 роки кристалізація закінчується. З часом, кристалічна ПСК може отримуватися з аморфної структури. Підвищена температура сприяє цьому процесу. Температура кристалізації аморфної фази має велике значення, тому що за низьких температур процес триває дуже довго, а за високих – відбувається перетворення стибію у нижчі валентності. Саме тому, оптимум знаходиться в діапазоні температур від 60°C до 180°C. При цьому може відбуватися втрата води, але сорбція є оборотною. Кристалічна структура має декілька різновидів: кубічна, тетрагональна, моноклінна та типу пірохлору. Склоподібну ПСК можна отримати при розчиненні свіжо осадженої у гарячій

воді з подальшим випаровуванням та швидким охолодженням [137-141]. Рентгенограми зразків показали наступне: стибій в аморфній та кристалічній модифікаціях знаходиться в октадричному оточенні оксигену. В аморфній кислоті частина оксигену присутня у вигляді ОН-груп, причому їхнє число, яке приходить на Sb, менше 6 і визначається в залежності від методу синтезу. В кристалічній кислоті всі вершини стибій-оксигенових октаедрів є загальними. Гексагідроксостибієва кислота, що утворилася у процесі гідролізу, частково втрачає воду і переходить в аморфну полісурьм'яну кислоту. Та, в свою чергу, теж втрачає воду і утворюється кристалічна ПСК. Протони компенсують заряд полімеризованих аніонних комплексів і можуть бути еквівалентно заміщені на інші катіони. Саме це і обумовлює іонообмінні властивості ПСК [138-139]. Використовуючи спектроскопію комбінаційно-розсіяного світла (КРС) та інфрачервону спектроскопії (ІЧ) проведено порівняльний аналіз трьох структурних модифікацій ПСК $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$: класичної (кубічна сингонія, структура пірохлору) та тетрагональної модифікації. На підставі проведених спостережень спектрів ІЧ-пропускання обох сполук та продуктів їх термодегідратації зроблено наступний висновок: в ПСК з кубічною структурою молекули води розташовані (головним чином) у внутрішніх порожнинах мікрокристалів, утворюючи з атомами водню, які компенсують електричний заряд ґратки, комплекси типу H_3O^+ . Оксигено-воднева підсистема в ПСК з тетрагональною структурою, на відміну від цього, включає значну кількість води, адсорбованої на поверхні мікрокристалів. На поверхні утворюється розвинута сітка водневих зв'язків, яка характеризується присутністю симетричних комплексів H_5O_2^+ . Саме утворення такої неперервної системи водневих зв'язків дає можливість для швидкого транспортування, що пояснює більш високу протонну провідність ПСК з тетрагональною структурою. Всі ці висновки були підтверджені також і результатами дослідження спектрів комбінаційного розсіяння світла обох сполук. В порівнянні з кубічною модифікацією, в спектрах тетрагональної ПСК,

присутні смуги розсіяння, які характерні для молекул вільної (або адсорбованої на поверхні мікрокристалів) води та поверхневих ОН-груп. При вакуумуванні зразків ці смуги зникали. Це свідчить про наявність в цій структурній модифікації значної частки молекул води, що слабо пов'язані з основою сполуки і в той же час, вакуумування зразків призводить до значного зменшення протонної провідності. Таким чином, це підтверджує зроблений висновок - роль поверхневої води в процесі транспорту протонів. На основі зроблених досліджень запропоновано емпіричну формулу одиничної комірки: $\{[H_3Sb_3O_5(OH)_8]_3[H_5Sb_5O_6(OH)_{18}]\}$. Речовини, що були отримані в якості твердого електроліту сенсора Cl_2 та H_2S , характеризувалися доволі високою електропровідністю за звичайних умов. Саме це дозволило запропонувати на їх основі різні хімічні системи для сенсорів сірководню та хлору, а також для добування водню мембранним електролізом. Оцінку можливості створення таких систем для екологічно-корозійного моніторингу шкідливих речовин було зроблено в процесі дослідження поведінки твердого електроліту методом поляризаційних кривих. Були проведені наступні дослідження: вплив умов синтезу на величину електропровідності, кристалографічну структуру та морфологію отриманих зразків чутливих елементів сенсорів на основі гетерополікислоти стибію. Таким чином, був проведений рентгенофазовий аналіз, досліджена морфологія та виконані поляризаційні вимірювання.

2.2 Використання сучасних інструментальних методів аналізу для дослідження фазового складу та параметрів кристалографічної комірки

2.2.1 Рентгенофазовий аналіз

Дослідження параметрів кристалографічної комірки та фазового складу отриманих зразків ПСК оцінювалися за рентгенограмами. Це дослідження було виконано у сертифікованій лабораторії «Навчально-науковий центр рентгеноструктурного дослідження» КПІ ім. Ігоря Сікорського. Воно

проводилося на приладі Ultima IV з наступними характеристиками: максимальна потужність – 3 кВт; напруга на трубці – 20...60 кВ; струм трубки – 2...60 мА; матеріал аноду – мідь; розмір фокусу – 0,4x12 мм; шаг – 0,04 град.; швидкість – 2 град./хв. На рис. 2.2 наведено спектри рентгенофазового аналізу ПСК-1., Хімічна формула зразка (аналіз піків спектру) має вигляд $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_4$, згідно індивідуальної картки ICDD 00-030-0619. Цей зразок належить до 227 кристалографічної групи, зі кубічною структурою Fd-3m типу пірохлору яка є стабільною. Повторний аналіз, що проводився через 3 місяці, дав аналогічний спектр. Хімічну формулу $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_4$ можна скоротити та записати як $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

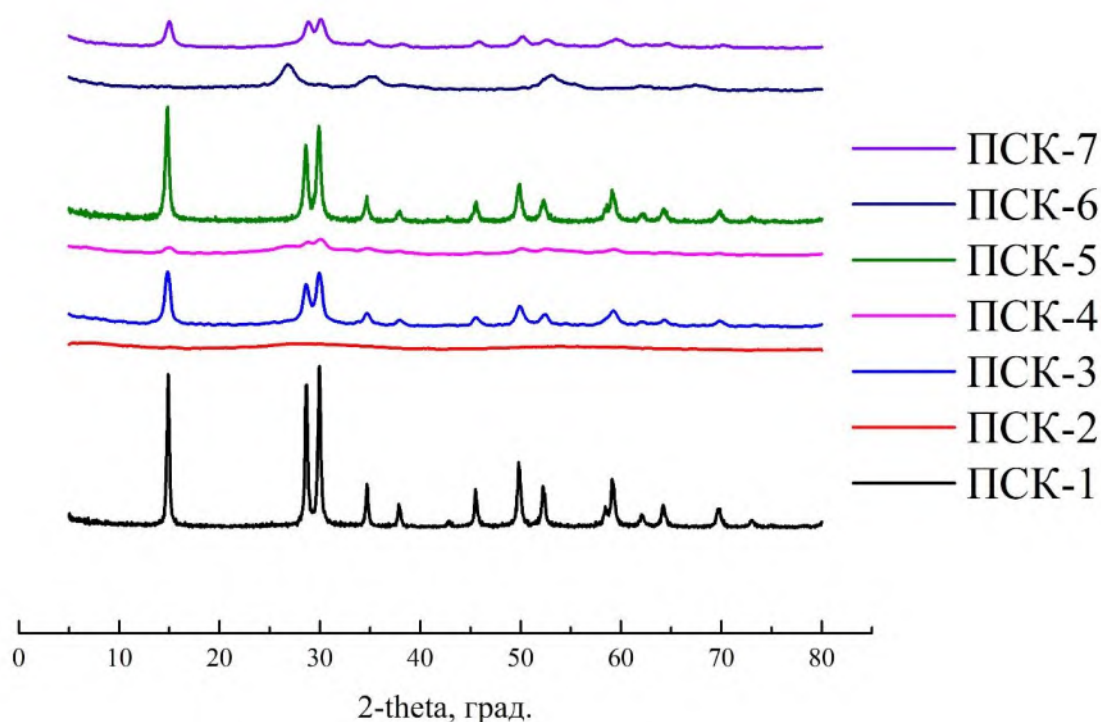


Рис. 2.2 Рентгенограма зразків ПСК

Як видно зі спектра рентгенофазового аналізу, зразок ПСК-2 немає кристалічної структури. Аморфні структури не ідентифікуються методом рентгенофазового аналізу, адже відсутні явно виражені піки спектру. Судячи з аналізу піків спектру зразка ПСК-3 - хімічна формула має вигляд $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_4$, згідно індивідуальної картки ICDD 00-030-0619. Цей зразок

належить до 227 кристалографічної групи, з кристалічною кубічною структурою Fd-3m типу пірохлору. Хімічна формула зразка має вигляд $\text{HSbO}_3 \cdot 1,62\text{H}_2\text{O}$ (положення максимумів зразка ПСК-4), згідно індивідуальної картки ICDD 00-049-0994. Цей зразок належить до 200 кристалографічної групи, з кристалічною кубічною структурою Pm-3. Зі спектрів інтенсивності рентгенофазового аналізу видно, що зразок ПСК-5 має хімічну формулу $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_4$, згідно індивідуальної картки ICDD 00-030-0619. Цей зразок належить до 227 кристалографічної групи, з кристалічною кубічною структурою Fd-3m типу пірохлору. Він є аналогічним ПСК-1 і ПСК-3. Судячи зі спектру інтенсивності рентгенофазового аналізу зразка ПСК-6, хімічна формула зразка ПСК-6 має вигляд $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,15\text{H}_2\text{O}$, згідно індивідуальної картки ICDD 00-050-1374. В процесі синтезу зразка ПСК-7 було отримано композиційний продукт, який складається з суміші 72% $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_{42}$ та 28% H_3PO_4 . $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_{42}$. Він має кристалічну кубічну структуру Fd-3m типу пірохлору згідно індивідуальної картки ICDD 00-030-0619. Ортофосфорна кислота була ідентифікована за картою ICDD 01-083-0688, має 14 кристалографічну групу зі структурою P121/c1.

2.2.2 Результати електронної мікроскопії

В «Центрі електронної мікроскопії КПІ ім. Ігоря Сікорського» було виконано дослідження морфології та мікроструктури отриманих зразків ПСК шляхом порівняння СЕМ-зображень на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-106 зі збільшенням в 1000 та 5000 разів. Як видно на СЕМ-зображеннях (рис. 2.3), зразок ПСК-1 є дрібним порошком з шорсткішою мікроструктурою. Через три місяці відбулася агломерація, розмір полікристалів при цьому збільшився. При порівнянні з рис. 2.4 видно, що зразок порошку ПСК-2 має більші розміри. Це пов'язано з тим, що ПСК-2 має аморфну структуру, що містить більшу кількість води. Це призводить до злипання гранул та збільшення їх розмірів. На відміну ПСК-3 (який є термічно обробленим зразком ПСК-2) втратив частину води і став більш

кристалічним, його мікроструктура стала більш розгалуженою та шорсткішою. Судячи з аналізу рис. 2.4-2.6 можна побачити, що вплив сторонньої речовини (NH_4OH , LiOH , Li_2CO_3) практично не впливає на морфологію отриманих зразків. Різний розмір гранул пояснюється різною силою подрібнення зразків у ступці. На зменшення розміру позитивно впливає термічна обробка. Це насамперед, пов'язано зі збільшенням кристалічності отриманих зразків і призводить до збільшення їх крихкості. Чим менший розмір гранул порошку, тим кращий контакт між ними. В свою чергу, це має полегшити транспортування протонів та збільшити електропровідність твердого електроліту. З рис. 2.6 видно явний вплив добавки при синтезі, де до зразка ПСК-7 в процесі синтезу була додана ортофосфорна кислота. Структура такого зразка більш пориста і частково нагадує губку.

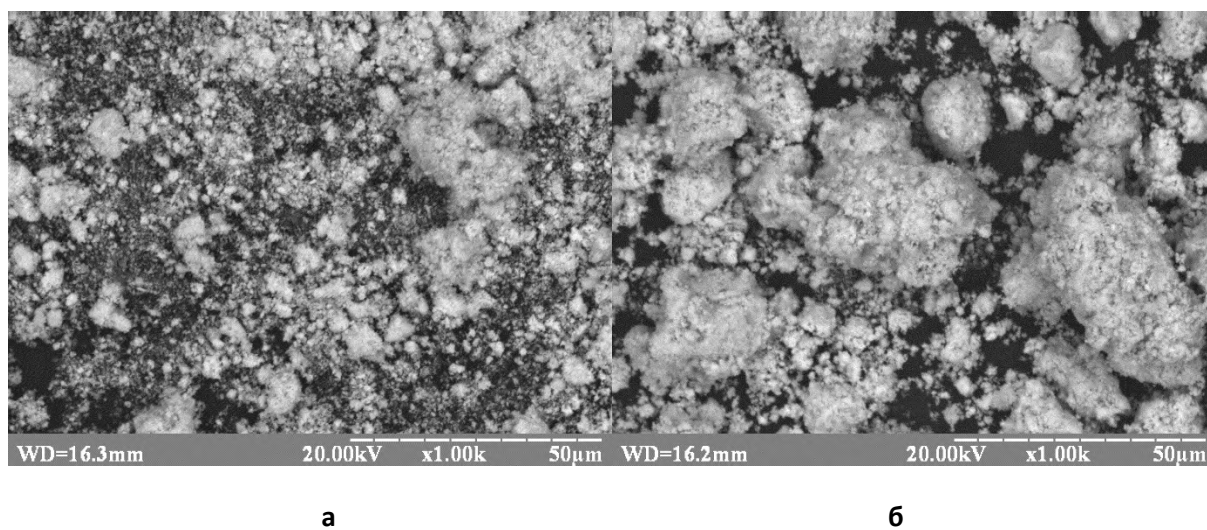
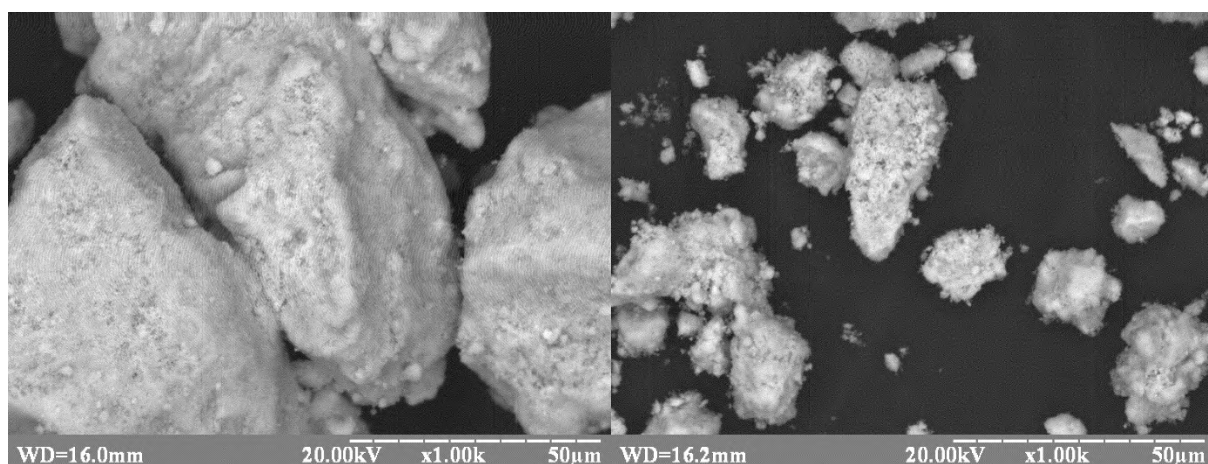


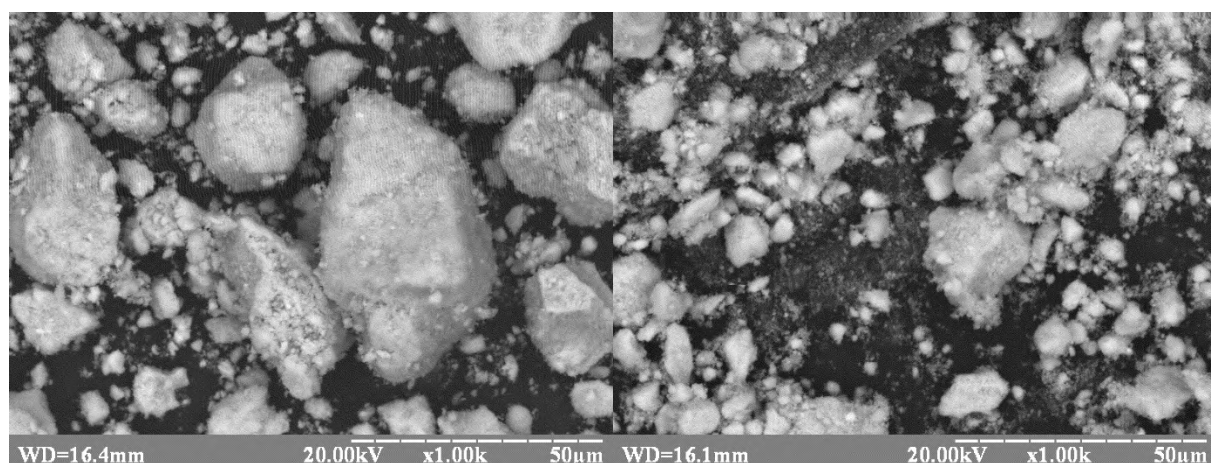
Рис. 2.4 – СЕМ-зображення ПСК-1: а – після синтезу зі збільшенням 1000 разів; б – через 3 місяців зі збільшенням 1000 разів



а

б

Рис. 2.5 – СЕМ-зображення ПСК: а – ПСК-2 із збільшенням 1000 разів; б – ПСК-3 із збільшенням 1000 разів



а

б

Рис. 2.6 – СЕМ-зображення ПСК: а – ПСК-4 із збільшенням 1000 разів; б – ПСК-5 із збільшенням 1000 разів

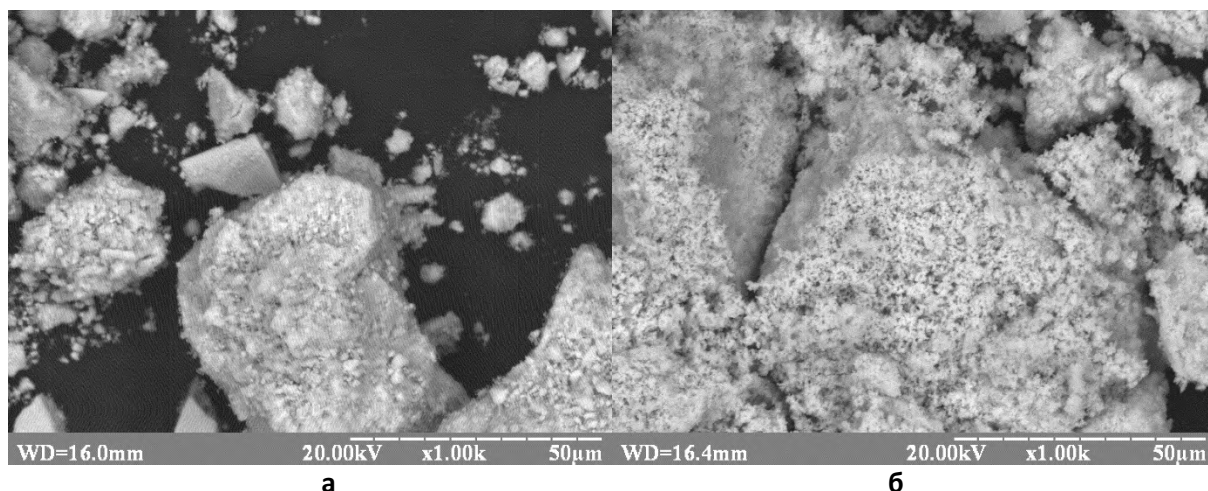


Рис. 2.7 – СЕМ-зображення ПСК: а – ПСК-6 зі збільшенням 1000 разів; б – ПСК-7 зі збільшенням 1000 разів

2.2.3 Поляризаційні дослідження

Дослідження електрохімічних процесів на межі контакту «твердий електроліт-електрод» проводили в триелектродній комірці, знімаючи поляризаційні криві в потенціодинамічному режимі. Використовувався комплекс приладів (рис. 2.8), який складався з потенціостата ПІ-50-1.1, програматора ПР-8, цифрового мультиметра Unit-T UT61B та персонального комп'ютера. В роботі використовувався ртутносульфатний електрод порівняння з потенціалом $+0,610$ В. Надалі всі значення потенціалів наведено відносно стандартного водневого електрода. Швидкість розгортання становила 2 мВ/с. Як видно з циклічних поляризаційних кривих (рис. 2.9-2.12), які отримані зі швидкістю розгортання потенціалу 2 мВ/с, потенціали зразків ПСК знаходилися в діапазоні від $+0,704$ В до $+0,780$ В. Циклування виконувалися від безструмового потенціалу в анодну сторону до $+2,1$ В та в катодну сторону до потенціалу $-0,5$ В, потім знову до стартового потенціалу. Усі зразки твердого електроліту мають діапазон стабільності приблизно від $-0,1$ В до $1,5$ В, що дозволяє створити на їх основі сенсори на хлор і на сірководень.

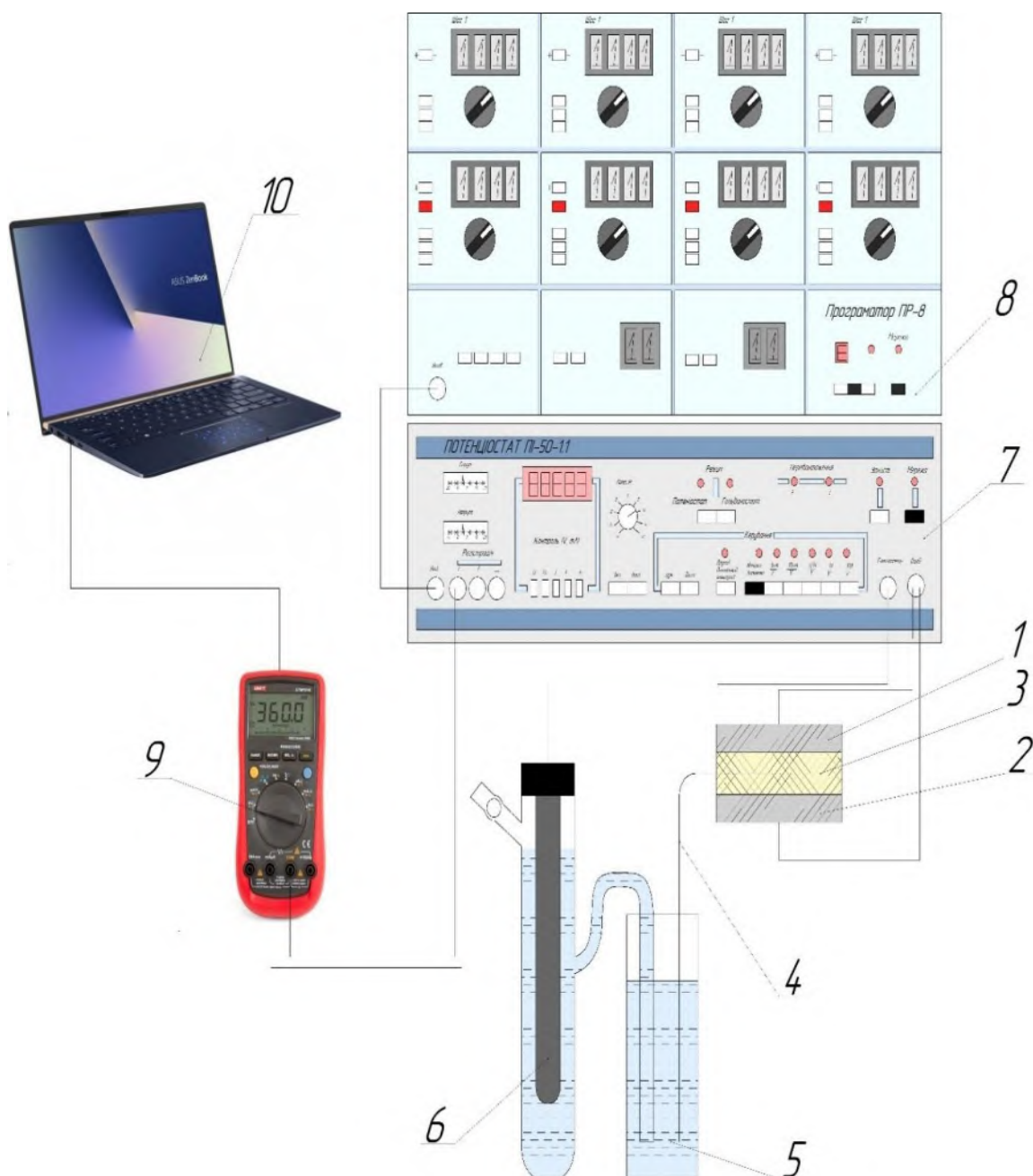


Рис. 2.8 Схема зняття поляризаційних кривих: 1 – робочий електрод; 2 – допоміжний електрод; 3 – твердий протон провідний електроліт; 4 – сольовий місток; 5 – проміжна ємність з 1н H_2SO_4 ; 6 – електрод порівняння; 7 – потенціостат ПІ-50-1.1; 8 – програматор ПР-8; 9 – цифровий мультиметр UnitT UT61B; 10 – персональний комп’ютер.

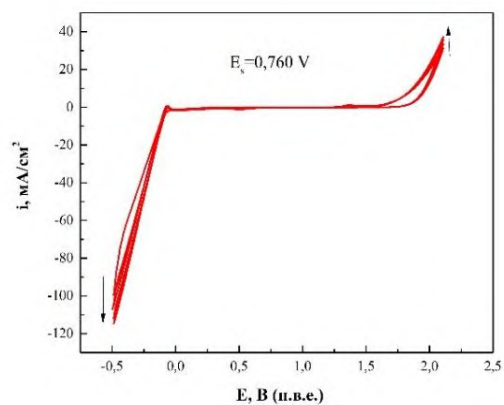
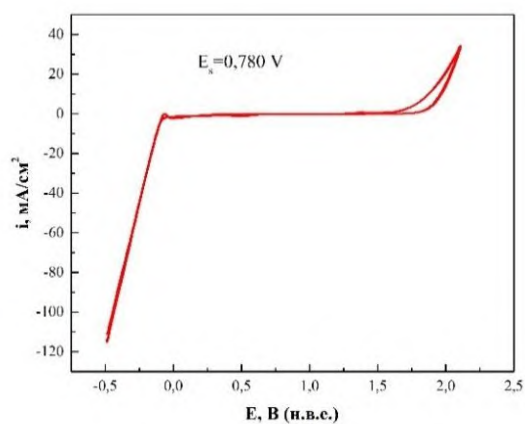
**а****б**

Рис. 2.9 Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК: а – ПСК-1; б – ПСК-

2

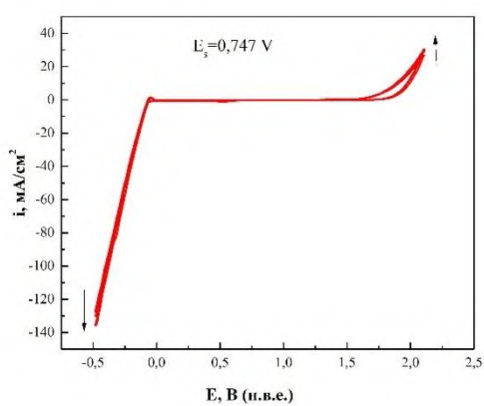
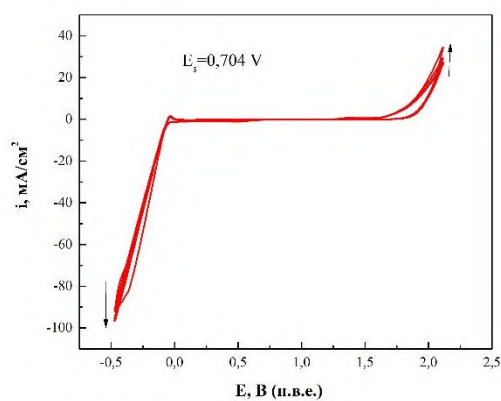
**а****б**

Рис. 2.10 Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК: а – ПСК-3; б – ПСК-4

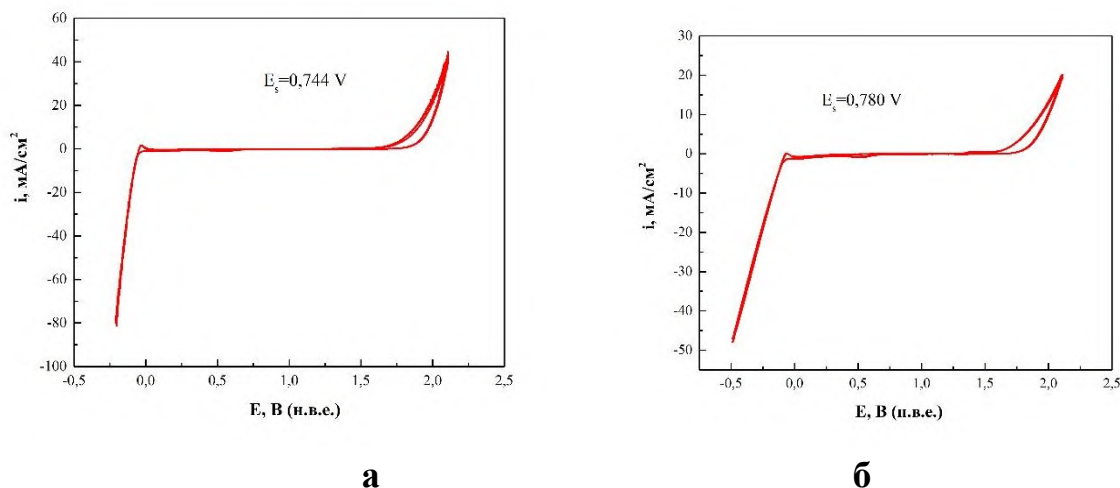


Рис. 2.11 Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК: а – ПСК-5; б – ПСК-6

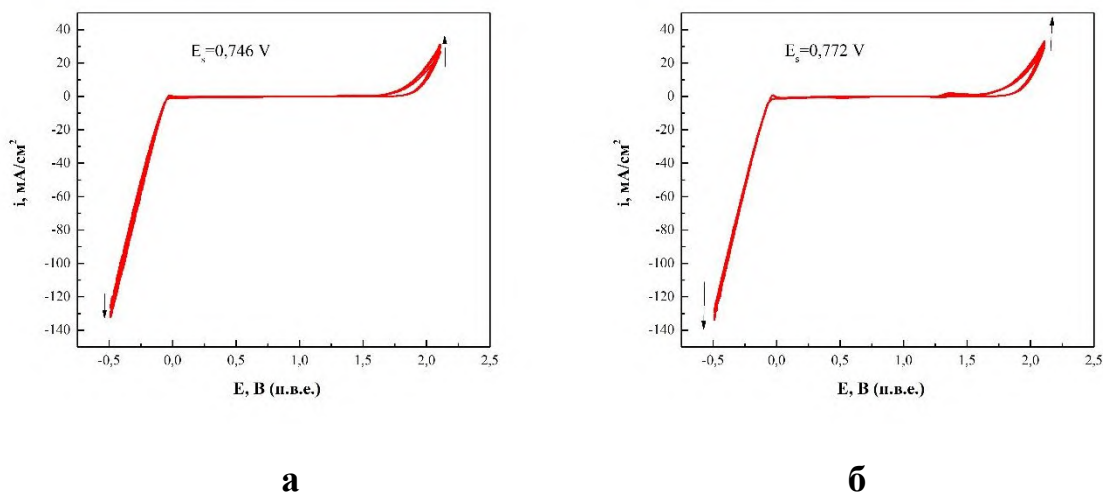


Рис. 2.12 Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК: а – ПСК-7; б – ПСК-8

2.3 Методика порівняльного оцінювання метрологічних характеристик газових сенсорів з використанням кулонометричного дозатора хлору [113] та мікрогенератора хлору.

2.3.1 Проблематика метрологічного забезпечення моніторингу повітряного середовища

Метою перевірки газоаналізаторів (в складі яких знаходиться сенсор або чутливий елемент) є підтвердження відповідності цих приладів

затвердженим технічним вимогам. Повірка повинна виконуватися після випуску з виробництва, після виконання ремонту і при ввезенні приладів – первинна перевірка. Газоаналізатори в експлуатації і на зберіганні також підлягають періодичній повірці, яка здійснюється через міжповірочні інтервали, що встановлюються при затвердженні типу газоаналізатора. Міжповірочний інтервал для газоаналізаторів зазвичай становить 1 рік. Основним засобом перевірки газоаналізаторів є повірочні газові суміші (ПГС), за їх допомоги визначають похибки вимірювань газоаналізаторів. ПГС, в свою чергу, підлягають метрологічній атестації, що характеризує склад визначених компонентів. За складом повірочні газові суміші (ПГС) поділяють на бінарні (двокомпонентні) і багатокомпонентні. Приготування ПГС може виконуватись двома методами: статичним та динамічним.

Статичний метод. Готується повірочна газова суміш шляхом введення певної кількості газоподібних аналізованих речовин в ємність відомої місткості. Переваги статичного методу - це простота процедури, при якій спеціальне обладнання майже не використовується. Недоліком є мала придатність для виготовлення газових сумішей низьких концентрацій, пов'язана з сорбційним ефектом – поглинанням газів матеріалом, з якого виготовлена ємність.

Динамічний метод. Використовується для отримання значних об'ємів повірочних газових сумішей. Застосовуючи цей метод, можна отримувати газові суміші з макро- і мікроконцентраціями окремих компонентів. Технологічна схема установки для отримання сумішей складається з балонів, звідки змішувані гази потрапляють в змішувач, після чого отримана повірочна газова суміш надходить в газоаналізатор. За допомогою динамічного методу можна виконувати безперервну підготовку ПГС з декількох компонентів, при цьому змішування газів може бути багатоступеневим, а число ступенів практично необмеженим, що залежать тільки від технічних характеристик дозуючих пристроїв.

Основною перевагою отримання ПГС динамічним методом є можливість подачі безперервного газового потоку заданої концентрації, особливо при аналізі нестабільних речовин.

Для приготування повірочної газової суміші був використаний кулонометричний дозатор [110] газової суміші (рис. 2.13), що містить напірну ємність 1 з електролітом, в який занурено допоміжний електрод (катод) 2 із платинового дроту. Ємність за допомогою трубки 3 з'єднана з трубкою, яка закінчується соплом 4, заповненою джгутом 5, що зроблений із волокнистого матеріалу, стійкого в умовах електролізу, і який змочений електролітом. За межами сопла 4 джгут 5 контактує з робочим електродом 6, утворюючи зону, в якій в процесі електролізу виділяється дозована речовина. Робочий електрод 6 виконаний із платини. Продовження джгута утворює зону 7 десорбції речовини, що дозується з електроліту газом-розбавником. На кінці джгута закріплений вантаж 8 з інертного матеріалу для надання йому вертикального положення в зоні десорбції. Дозатор має ємність 9 для збирання відпрацьованого електроліту, штуцери подачі 10 та відведення 12 газу-розбавника і термостатуючу сорочку 11.

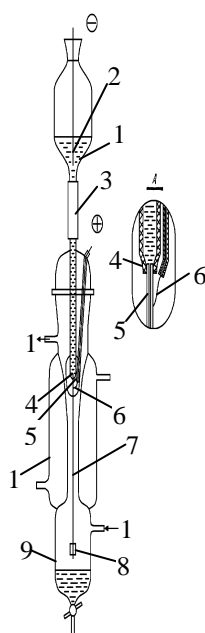


Рис. 2.13 Кулонометричний генератор (дозатор) газоповітряної суміші

Кулонометричний дозатор [110] працює наступним чином: електроліт із напірної ємності 1 через з'єднувальну трубку 3 і сопло 4 рівномірно стікає по джгуту 5. Газ, що утворюється в місці контакту джгуту з робочим електродом 6, десорбується із стікаючого електроліту в зоні 7 за допомогою газу-розбавника, який подається через штуцер 10 назустріч стікаючому електроліту, і виводиться з дозатору через інший штуцер 12 у вигляді газової суміші. Відпрацьований електроліт стікає в збірник 9 і через зливний кран періодично видаляється з дозатору. За використання розчину 5...6 моль/л LiCl з рН 1...2 на робочому електроді генератора перебігає реакція утворення хлору



швидкість утворення якого пропорційна силі струму I (мА), а концентрація в газоповітряній суміші на виході зі штуцеру 12 – обернено пропорційна витраті газу-розбавника V (м³/год)

$$C = \frac{I \cdot 71}{2 \cdot 26,8 \cdot V} = 1,325 \cdot \frac{I}{V} \text{ (мг/м}^3\text{)}, \quad (2.2)$$

де 71 – молекулярна маса хлору; 2 – кількість електронів в реакції (1); 26,8 – стала Фарадея, г/(А·год). За використання системи розбавлення газу з витратою 0,02 м³/год формула (3.2) набуває вигляду

$$C = 66,25 \cdot I \text{ (мг/м}^3\text{)}. \quad (2.3)$$

В газоаналітичній техніці зазвичай використовують як одиниці концентрації газу не «мг/м³», а «ppm», які між собою пов'язані співвідношенням (для хлору)

$$C_{ppm} = 0,315 \cdot C_{\text{мг/м}^3}. \quad (2.4)$$

2.3.2 Сенсори уніфікованої серії КПП ім. Ігоря Сікорського

В дисертаційній роботі використовувалися методики виготовлення та зборки (рис.2.14) газових сенсорів уніфікованої серії КПП ім. Ігоря Сікорського (створені на кафедрі технології електрохімічних виробництв), чутливі елементи яких виготовлялись пошаровим пресуванням порошкових сумішей компонентів за допомогою прес-форми з інструментальних сталей і, як прес, машину для випробовування міцності типу ИП-100. Комірки, які були виготовлені з гідрофільним сепаратором між електродами, просочувалися розчином електроліту. Надлишок електроліту з комірок чутливих елементів видалялася фільтрувальним папером. рН електроліту контролювали універсальним іономером ЭВ-74 зі скляними електродами марки ЭСЛ-63-07.

Сила струму, що генерується сенсором, прямо пропорційна концентрації газу в повітрі. Сенсори експлуатувалися за подачі аналізованого повітря в дифузійному режимі або побудника витрати газу. Призначені для використання в газоаналізаторах, системах виявлення викидів газів в повітря, індивідуальних (портативних) індикаторах газу.

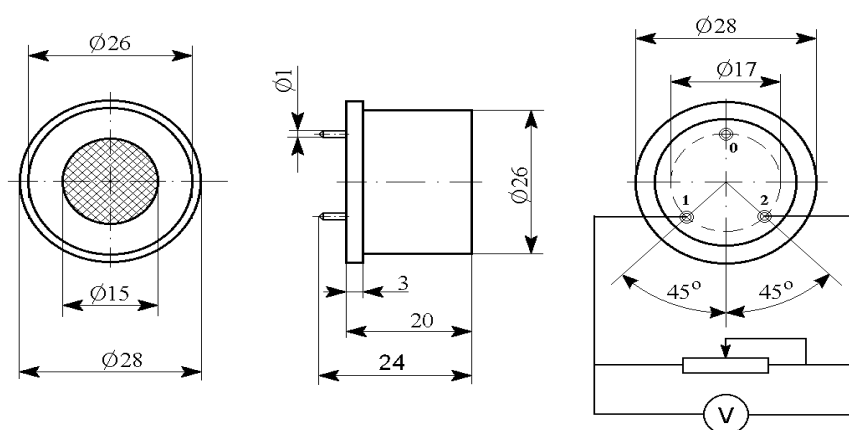


Рис. 2.14 Сенсор уніфікованої серії КПП ім. Ігоря Сікорського

1 – робочий електрод; 2 – допоміжний електрод; 0 – монтажний штекер.

В процесі експлуатації до електродів сенсора (штекери 1 та 2) приєднується навантажувальний опір 100 Ом, на якому за допомогою високоомного вольтметра визначають падіння напруги, яке перераховують на значення струму, що проходить через сенсор під дією визначуваного газу. Струмовий сигнал сенсора I_C залежить від концентрації визначуваного газу C в газоповітряній суміші відповідно до рівняння

$$I_C = K \cdot C \pm I_\phi \text{ (мкА)} \quad (2.5)$$

де I_ϕ – фоновий струм сенсора, який визначається різними факторами, мкА; K – коефіцієнт перетворення або нормування вихідного сигналу сенсора. Для створеного сенсора для діапазону «Cl₂ 0–5 ppm» $K = 3,0 \pm 0,3$ мкА/ppm.

Таким чином, при визначенні метрологічних характеристик сенсора хлору за допомогою кулонометричного генератора створювалася хлорповітряна суміш, яка подавалася на робочий електрод сенсора, що встановлювався в адаптер, приєднаний до штуцера виходу 12 (рис. 2.13) на генераторі. За значення витрати газу-розбавника 0,02 м³/год та струму на генераторі 0,226 мА на виході утворювалася хлорповітряна суміш з концентрацією хлору 15 мг/м³ або 4,7 ppm, при цьому сенсор хлору генерував струм величиною 14,1 ± 1,4 мкА.

2.3.3 Мікрогенератор хлору КПІ ім. Ігоря Сікорського

Мікрогенератор хлору призначений для калібрування і тестування газоаналітичних приладів для визначення концентрації хлору в повітрі. Мікрогенератор хлору є двоелектродною коміркою, в якій під дією постійного струму на аноді виділяється газоподібний хлор, а на катоді утворюються тверді продукти електролізу. Швидкість утворення хлору пропорційна силі струму I (мА) і може бути розрахована за рівнянням

$$Q = \frac{I \cdot 71}{2 \cdot 26,8} \cdot 0,95 = 1,26 \cdot I \text{ (мг/год)}, \quad (2.6)$$

де 71 – молекулярна маса хлору; 0,95 – анодний вихід за струмом хлору в мікрогенераторі; 2 – кількість електронів в реакції (2.1); 26,8 – стала Фарадея.

При подачі в один з штуцерів мікрогенератора газу-розбавника з витратою V (м³/год) з другого штуцера виводиться газо-повітряна суміш з концентрацією хлору

$$C' = 1,26 \cdot \frac{I}{V}. \quad (2.7)$$

До штуцера подачі газу-розбавника необхідно приєднати побудник витрати газу (мембранний компресор) і регульоване джерело постійного струму з обов'язковим дотриманням полярності, вказаної на корпусі генератора. Сила струму визначається, виходячи з необхідної концентрації хлору в газі-розбавнику, за рівнянням 2.7, таблиця 2.1). Наприклад, для отримання $[Cl_2] = 10$ мг/м³ в потоці газо-повітряної суміші, що подається з витратою 0,02 м³/год, потрібно встановити струм $I = 0,16$ мА. Для зручності в поданій таблиці наведені значення струму на генераторі при витраті газу-розбавника 0,02 і 0,06 м³/год для різних концентрацій хлору. При пропусканні постійного струму в генераторі утворюється хлор у кількості, незалежній від подачі газу-розбавника. Тому спочатку необхідно встановити необхідну витрату газу-розбавника, а потім включити постійний струм. Генератор забезпечує задану концентрацію хлору через 15 хвилин після включення постійного струму.

В якості газу-розбавника можна використовувати очищене від пилу повітря. Щоб уникнути спотворення у приготуванні газоповітряної суміші – заниження концентрації Cl_2 в утвореній хлоро-повітряній суміші – для її підведення від мікрогенератора до приладу, який калібрують, необхідно

Таблиця 2.1

Залежність концентрації хлору в суміші від струму на генераторі для витрати газу-розбавника 0,02 та 0,06 м³/год

Витрата газу-розбавника, м ³ /год	Концентрація хлору на виході з генератора, мг/м ³	Струм на генераторі, мА
1	2	3
0,02	1	0,016
0,02	5	0,08
1	2	3
0,02	10	0,16
0,02	20	0,32
0,02	50	0,80
0,06	1	0,05
0,06	5	0,24
0,06	10	0,48
0,06	20	0,96

використовувати трубки з фторопласту або мінерального скла. Після завершення градування спочатку слід відключити джерело постійного струму, а потім подачу газу-розбавника. Таким чином, з метою встановлення працездатності мікрогенератора розроблено алгоритм визначення його метрологічних характеристик, а саме:

1. За допомогою кулонометричного генератора [110] (рис. 2.13) методом динамічного дозування створюється хлор-повітряна суміш з певним вмістом хлору, концентрацію якого розраховують відповідно до рівнянь (2.2)-(2.4). Тривалість «проробки» генератора перед подальшим застосуванням має складати не менше 30 хв.

2. Визначається величину струмового сигналу сенсора хлору, встановлюючи його в адаптер, приєднаний до штуцера виходу

хлороповітряної та реєструючи падіння напруги на навантажувальному опорі, приєднаному до штекерів 1 і 2 сенсора (рис. 2.14).

3. З рівняння (2.5) визначається, якій концентрації хлору відповідає значення струму, що проходить через сенсор під дією хлору.

4. Розраховуються значення струму, необхідні відповідно до рівняння (2.7) для створення хлор-повітряної суміші з концентрацією, встановленої в п. 3, з обов'язковим застосуванням тієї ж величини витрати газу-розбавника.

5. За допомогою мікрогенератора створюється методом динамічного дозування хлороповітряна суміш, пропускаючи через мікрогенератор струм, величину якого визначили в п. 4. Тривалість «проробки» мікрогенератора перед подальшим застосуванням має складати не менше 30 хв.

6. Визначається величина струмового сигналу сенсора хлору, встановлюючи його в адаптер, приєднаний до штуцера виходу хлороповітряної суміші з мікрогенератора.

7. З рівняння (2.5) визначається, якій концентрації хлору відповідає значення струму, що проходить через сенсор під дією хлору.

8. Співпадіння значень струмових сигналів, отриманих на сенсорі хлору за використання кулонометричного генератора та мікрогенератора є свідченням коректної роботи мікрогенератора та його придатності для застосування як робочого еталона 2 розряду.

2.4 Методика випробовування мікрогенератору хлору

Розроблена та апробована на НПП «Оріон» (м. Харків) оригінальна методика повірки мікрогенераторів хлору, яка може бути проведена з застосуванням сенсора хлору і робочого еталону, яким виступає кулонометричний дозатор хлороповітряної суміші [110]. Для цього необхідно порівняти сигнали сенсора при подачі хлороповітряної суміші від мікрогенератора з сигналом при подачі від кулонометричного дозатора (рис. 2.13) за ідентичних умов. Тоді вихід за струмом мікрогенератора хлору V_c визначається за рівнянням

$$B_C = \frac{I \cdot B_{CK} \cdot I_K}{I_{(0)} \cdot I_\mu}, \quad (2.8)$$

де I та $I_{(0)}$ – стабільні у часі струмові сигнали сенсора на хлороповітряну суміш від мікрогенератора та від робочого еталона відповідно; B_{CK} – вихід за струмом робочого еталона (приймається 98%); I_K та I_μ – струми генерації хлору, відповідно, на робочому еталоні та на мікрогенераторі хлору. Система для повірки мікрогенераторів за робочим еталоном повинна обов’язково забезпечувати однотипність умов подачі хлороповітряних сумішей (в ідеалі – і повітря) до дифузійного вікна сенсора рис. 2.14. Для цього може бути передбачена система триходових кранів, як показано на рис. 2.15. Кран 5 перемикає подачу хлороповітряної суміші на подачу повітря. Крани 6 і 7 подають еталонну або дослідну хлороповітряну суміш. При подачі краном 5 повітря в адаптер з сенсором, крани 6 і 7 повинні спрямовувати хлороповітряну суміш в атмосферу. Маностати 9 не призначені для постійного стравлювання газів в атмосферу, оскільки при цьому витрати повітря через генератори хлору знижуються, що спричиняє накопичення у них хлороповітряної суміші неконтрольовано підвищеної концентрації й має неприпустимо збільшити похибку повірки. Маностати 10 призначені для підтримання постійних витрат повітря, що проходить через генератори хлору й адаптер сенсора. Як побудники витрат повітря 4 краще використовувати мембранні мікрокомпресори, оскільки такі побудники не потребують використання додаткових буферних об’ємів для компенсації коливань тиску. Коливання тиску, викликані використанням маностатів, є для вирішення поставленої задачі несутєвими.

Робочий еталон – вищеописаний кулонометричний дозатор хлороповітряної суміші зображений на рис. 2.13, дозволяє забезпечити стабільний вихід за струмом не менше 98% за умови щоденного корегування рН розчину й підкислення його до рН 0...1 та при підтриманні швидкості його протікання по джгуту 7 зі швидкістю близько 30...50 мл на добу.

Багаторічна практика й теоретичне обґрунтування показало, що вихід за струмом такого дозатора можна прийняти за 100% з похибкою не більше 2%, якщо контроль рН проводити за показаннями універсального паперового індикатора.

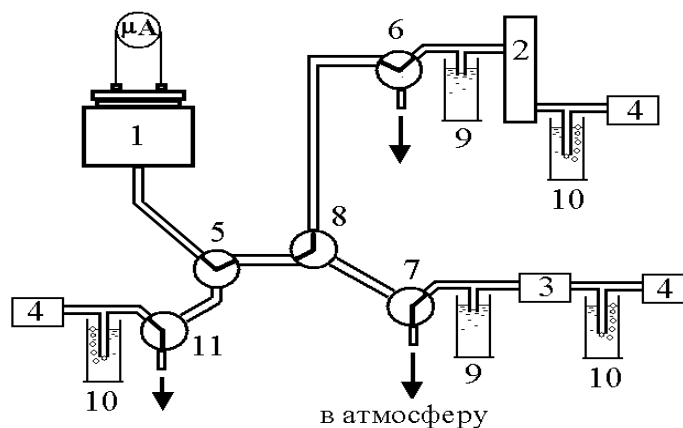


Рис. 2.15 Система для повірки мікрогенераторів хлору за робочим еталоном:

1 – адаптер з сенсором хлору; 2 – робочий еталон (скляний кулонометричний дозатор хлору); 3 – піддослідний мікрогенератор хлору (з джерелом постійного струму); 4 – побудник витрат (мембранний мікрокомпресор); 5 – 8, 11 – триходові крани для вибору напрямку подачі повітряної суміші; 9 – маностати для тимчасового аварійного стравлювання газової суміші при перемиканні триходових кранів; 10 – маностати для підримання постійних витрат повітря.

Базовими умовами використання сенсорів та дозаторів хлору є витрати повітря 0.020 м³/год при силі струму на дозаторі 0.01...5 мА. За таких умов генерується хлороповітряна суміш з концентрацією

$$[Cl_2] = 66.2 \cdot I, [\text{мг/м}^3] \quad (2.9)$$

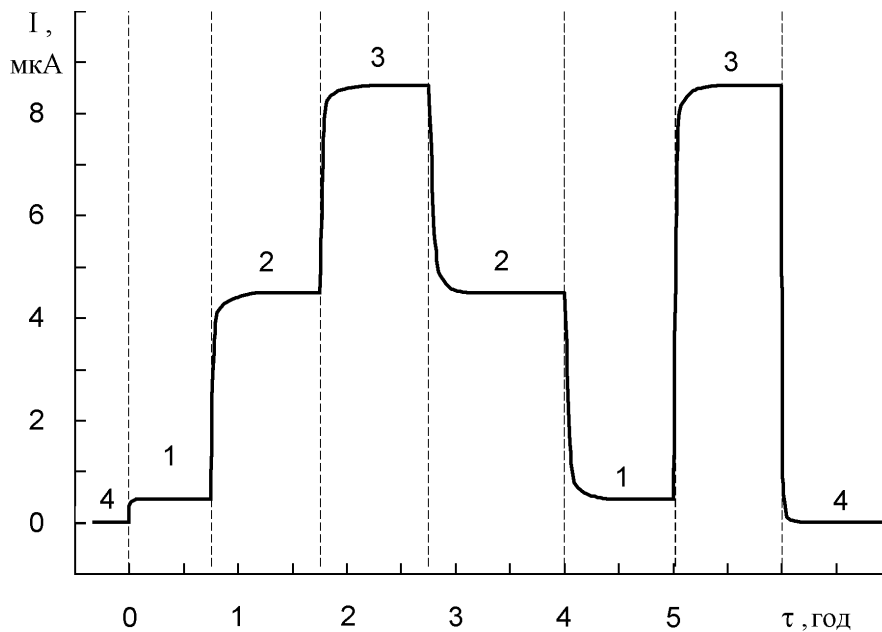
де I – сила струму на електродах дозатора, мА. Відповідно, для узгодження режиму роботи дозатора із застосованим сенсором необхідно задавати такий струм генерування хлору, за якого концентрація цього газу не переважає

верхньої межі вимірювання сенсора. Для переведення концентрації у розмірність [ppm] необхідно використовувати рівняння

$$C[\text{ppm}] \approx 0.316 \cdot C[\text{мг} / \text{м}^3]. \quad (2.10)$$

Для повноцінної повірки мікрогенераторів згідно стандарту випробовування промислової газоаналітичної техніки з неіменованою лінійною шкалою необхідно провести поступову зміну концентрації хлороповітряної суміші від 5 до 90% від верхньої межі робочого діапазону мікрогенератора, як це показано на рис. 2.16. При цьому сенсор у системі з генерує струмовий сигнал. Варто зазначити, що згідно стандарту випробовування починають з найменшої концентрації, що у випадку мікрогенераторів, які ще не експлуатувалися, може призвести до перехідних процесів тривалістю декілька годин. Тому перед дослідом мікрогенератор треба “проробити” струмом 90% від максимального робочого значення протягом 30...45 хв., виключити струм і пропускати повітря через корпус мікрогенератора 15 хв. Після цього можна приступати до тестування відповідно до рис. 2.16. До переходу від однієї концентрації до наступної необхідно витримати мікрогенератор при постійній силі струму до повної стабілізації сигналу сенсора. Витрати повітря при цьому мають постійно становити 0.020 м³/год. За даними рис. 2.16 визначається середнє значення відношення струму сенсора до струму генератора та його середнє квадратичне відхилення. Якщо середнє квадратичне відхилення не переважає 10% (ця величина є максимально допустимою похибкою мікрогенератора як майбутнього робочого еталона для повірки промислових засобів (газоаналізаторів) вимірювання концентрації хлору з допустимою похибкою 25%) від величини середнього відношення струму сенсора до струму генератора, то виконується власне повірка за кулонометричним дозатором. Для цього визначається сигнал сенсора на хлороповітряну суміш від еталонного генератора при концентрації хлору в ній рівній 90% від верхньої межі вимірювання сенсора. Відповідні сигнал і струм на генераторі

підставляють у рівняння 1 як величини $I_{(0)}$ та I_K . Далі замість відношення I/I_K у рівняння 2.9 підставляють визначене раніше середнє відношення струму



сенсора до струму на мікрогенераторі хлора й одержують величину виходу за струмом, яка має відрізнятись від 100% не більше ніж на 10%.

Рис. 2.16 Зміна у часі сигналу сенсора в установці з рис. 1 при випробовуваннях мікрогенератора хлору струмом у відсотках до верхньої межі робочого діапазону, %: 1 – 5; 2 – 50; 3 – 90; 4 – 0.

Пропонована методика базується на застосуванні сенсора хлору, який здатен утримувати протягом робочого дня свої метрологічні характеристики з похибкою не більше 2 % за умови дотримання температури з похибкою не більше $\pm 2^{\circ}\text{C}$ і відносної вологості газоповітряної суміші з відхиленнями не більше $\pm 2\%$. Працездатність сенсора на предмет її адекватності щодо задачі перевірки мікрогенератора хлору за робочим еталоном оцінюється за результатами реєстрації перехідної характеристики на подачу хлороповітряної суміші, концентрація якої відповідає 90% від верхньої межі вимірювання сенсора. На рис. 2.17 наведено типовий вигляд перехідних характеристик повністю справного сенсора, де першому контакту з хлороповітряною сумішшю відповідає крива у зоні I з дещо затягнутим

перехідним процесом, а у зонах II і III перехідний процес практично ідентичний і відрізняється меншою тривалістю, порівняно з зоною I. Така оцінка працездатності сенсора є адекватною поставленій задачі навіть у разі виявлення будь-якого відхилення коефіцієнту перетворення сенсора від величини заявленої у технічному описі, або визначеної у інших дослідях з даним сенсором у попередні робочі дні. Адекватність такого підходу була підтверджена тривалою практикою й доведена теоретично з огляду на відповідні теоретичні розробки.

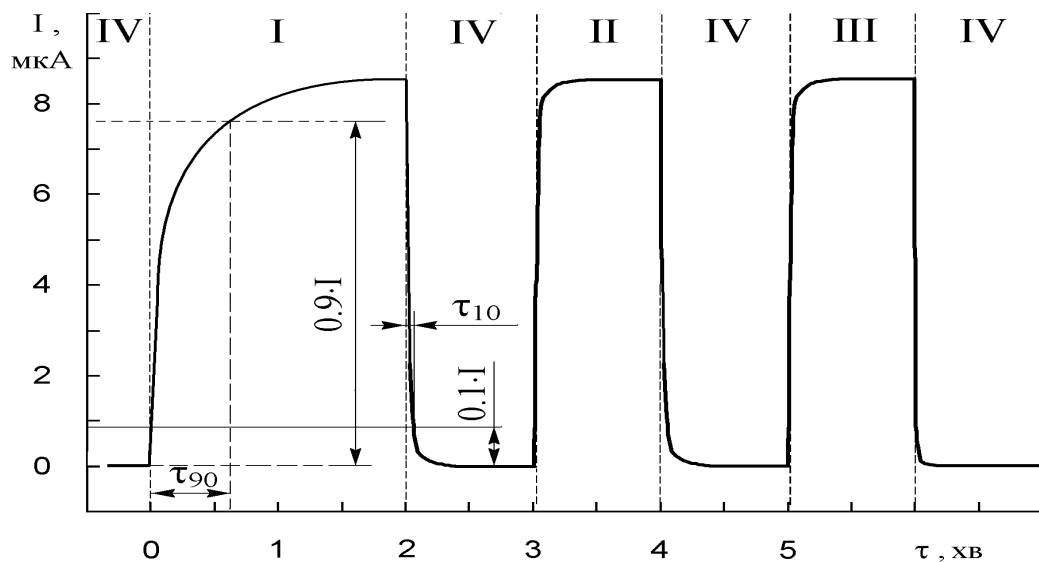


Рис. 2.17 Перевірка працездатності сенсора хлору:

Зони : I – III – послідовні пуски хлороповітряної суміші на сенсор; IV – подача повітря.

Методика перевірки працездатності сенсора передбачає “пророблення” джерела хлороповітряної суміші протягом 30...45 хв., після чого сенсор розміщують у відповідному адаптері для контакту з хлороповітряною сумішшю й чекають до повної стабілізації струмового сигналу. Тривалий перехідний процес першого контакту з хлором не є причиною для відбраковки сенсора, якщо стабілізацію струмового сигналу можна констатувати не більше ніж за 10 хв. при тому, що після винесення сенсора

на повітря спостерігається падіння струмового сигналу з часом перехідного процесу τ_{10} не довше ніж τ_{90} , заявлене в технічному описі сенсора. Сенсор визнається цілком придатним для повірки мікрогенератора, якщо наступні два пуски хлороповітряної суміші відрізняються суттєво коротшим перехідним часом, близьким до τ_{90} наведеного у технічному описі, при обов'язковій тривалості перехідного часу τ_{10} для зниження сигналу на повітрі не довше згаданого τ_{90} .

РОЗДІЛ 3. ПРОГНОЗУВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В АТМОСФЕРІ

3.1 Викиди токсичних речовин (хлору та сірководню) в атмосферу на Україні

Проведена оцінка забруднення атмосферного повітря в містах України (2013-2018 роки) за даними спостережень, що проводилися у 57 містах на 170 стаціонарних постах та двох станціях транскордонного перенесення. За цей період в Україні спостерігалось з початку зростання (рис. 3.1, 3.2) обсягу викидів шкідливих речовин у 2005 року, надалі до 2013 року стало значення на рівні 6300 тис. т, а вже з 2013 року почалося зменшення і дійшло до 3750 тис. т, тобто, зменшення на 2600 тис. т або 41,3%.

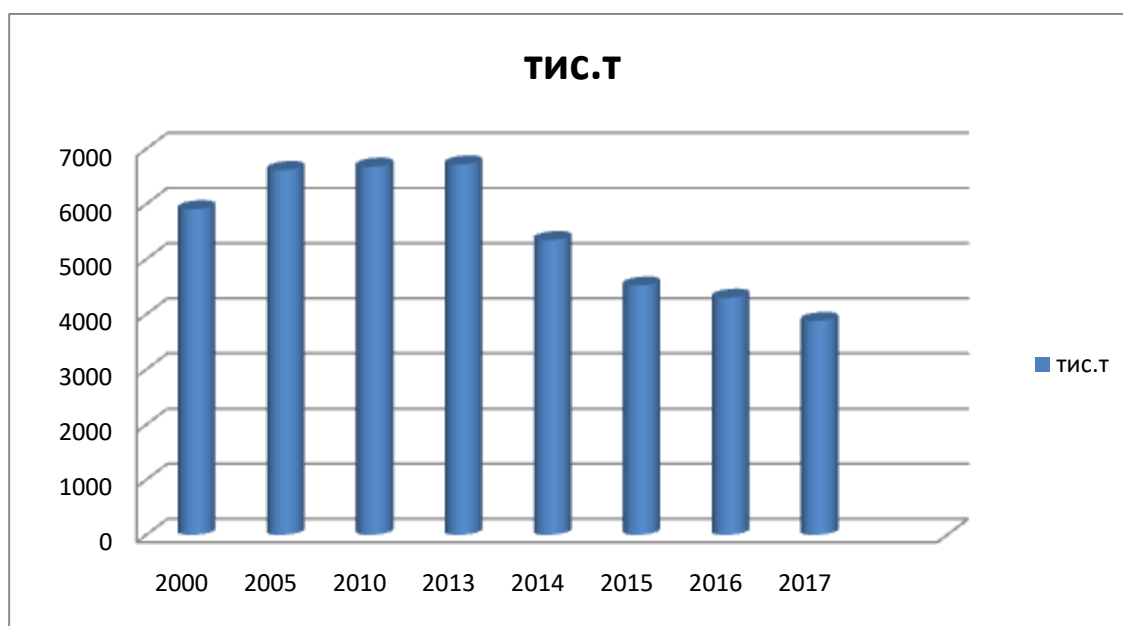


Рис. 3.1. Діаграма кількості викидів шкідливих речовин в Україні

Від виробництва хлору залежить розвиток багатьох галузей хімічної промисловості, насамперед, виробництво пластмас, об'єми якого планується збільшити в два рази; целюлозно-паперова промисловість, що поглинає 5,9% для вибілювання; комунальне господарство 2,7% для хлорування води; кольорова металургія використовує 2,2% хлору для хлорування руди; дрібні споживачі використовують 2,7%.



Рис. 3.2 Розподіл використання хлору за видами виробництв

На сьогодні витрати електроенергії у світі на виробництво хлору і каустичної соди досягають 80-100 млрд кВт год на рік. Лише в США виробництво хлору на рівні 12 млн т на рік. Беручи до уваги тенденції росту виробництва продуктів електролізом в розвинених країнах світу, можна очікувати подальшого розвитку виробництва хлору і в Україні. Наявні статистичні дані свідчать, що найбільша кількість аварій з викидом хлору та сірководню сталась на виробництві в технологічному процесі та при транспортуванні. Отже, саме ці місця потребують вдосконалення систем безпеки та повинні бути обладнані надійними засобами моніторингу газового середовища, при чому, завдяки налагодженій системі аварійного реагування, аварії на промислових об'єктах мають значно менші негативні наслідки, ніж аварії при транспортуванні. Найбільш аварійно небезпечними вузлами є арматура цистерн. Під час аварій пошкоджуються запірні пристрої, що призводить до витоку хлору в навколишнє середовище. При аварійному перекиданні цистерн застосовуються системи, які відрізняються тим, що запірні пристрої в них встановлені в середину цистерни. Такі системи

дозволяють запобігти витоку хлору в ситуаціях, коли навіть при аварії верхня частина арматури зрізається. Трубопроводи та контейнери є також об'єктами аварійно небезпечними й обов'язково потребують постійного моніторингу концентрації хлору та сірководню.

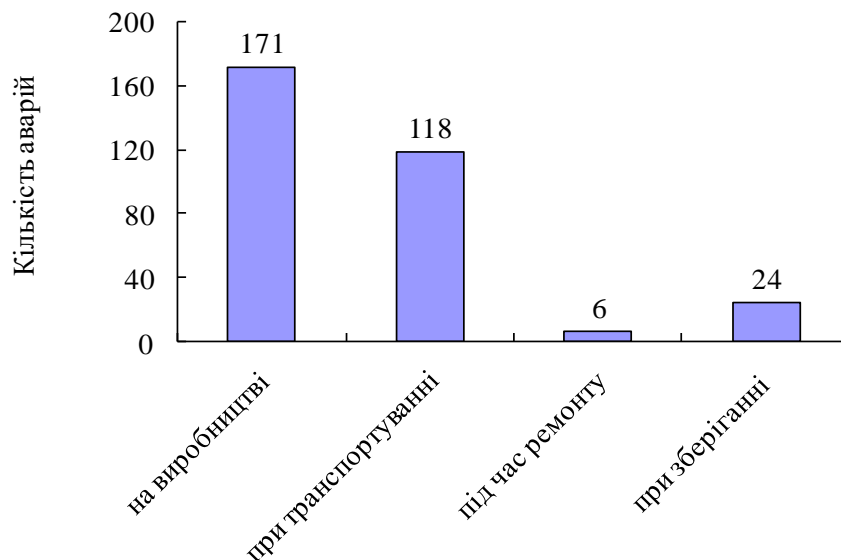


Рис. 3.3 Кількість аварій в залежності від ситуацій

Найбільш аварійно небезпечними вузлами є арматура цистерн (рис. 3.4). Під час аварій йде викид хлору в навколишнє середовище, що призводить до пошкодження запірних пристроїв. Трубопроводи та контейнери також є аварійно небезпечними й обов'язково потребують постійного моніторингу концентрації хлору. Одним з найбільших виробників та споживачів хлору є США, річний обсяг виробництва Сполучених Штатів Америки сягає 8-10 млн. тон. Проте, незважаючи на високі стандарти безпеки, має місце значна кількість транспортних аварій з масовим викидом хлору. Статистика кількості аварій в США наведена на рис. 3.5.

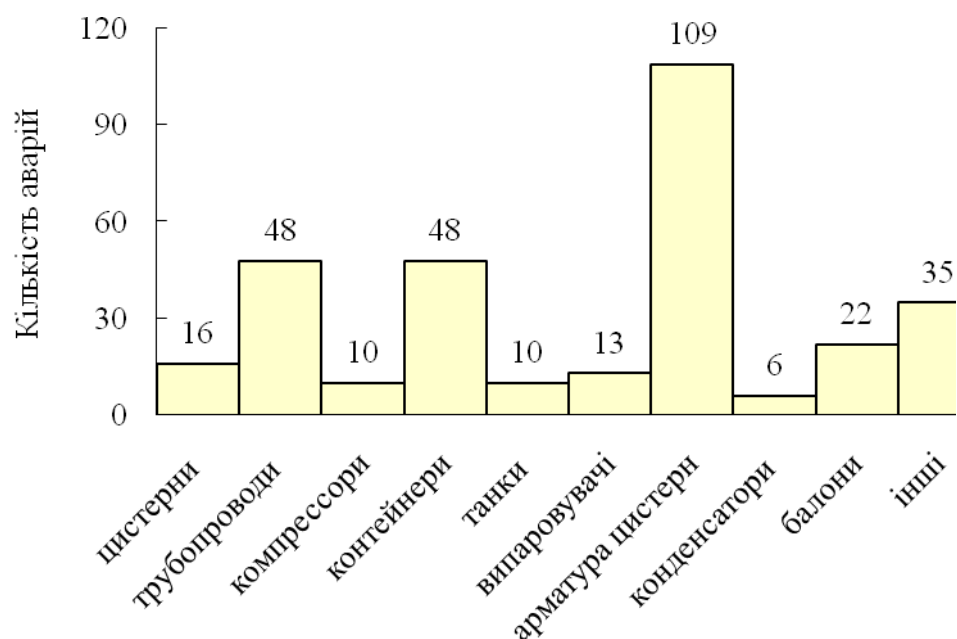


Рис. 3.4 Розподіл аварій

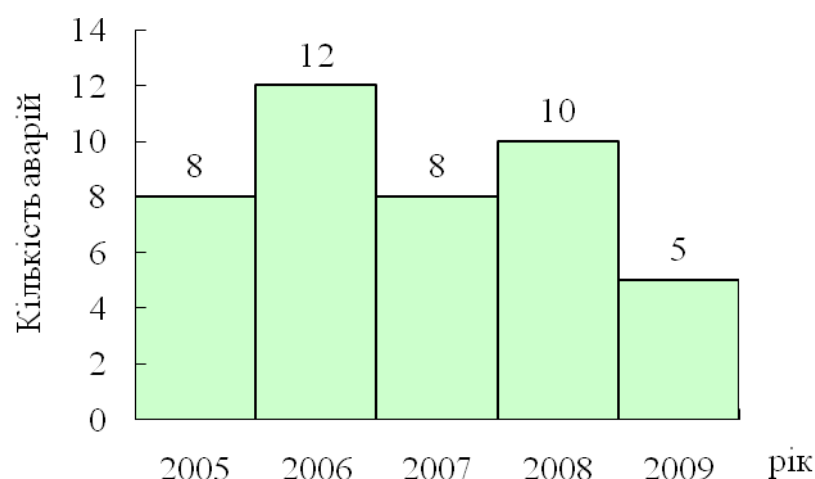


Рис. 3.5 Кількість аварій в США

Системи безпеки транспортування хлору в США також постійно вдосконалюються, але також потребують нових засобів та приладів для моніторингу повітря.

Щодо екологічного стану в Україні, проведено аналіз викидів забруднюючих речовин в повітряне середовище за даними Статистичних довідників України (2005-2018 рр.).

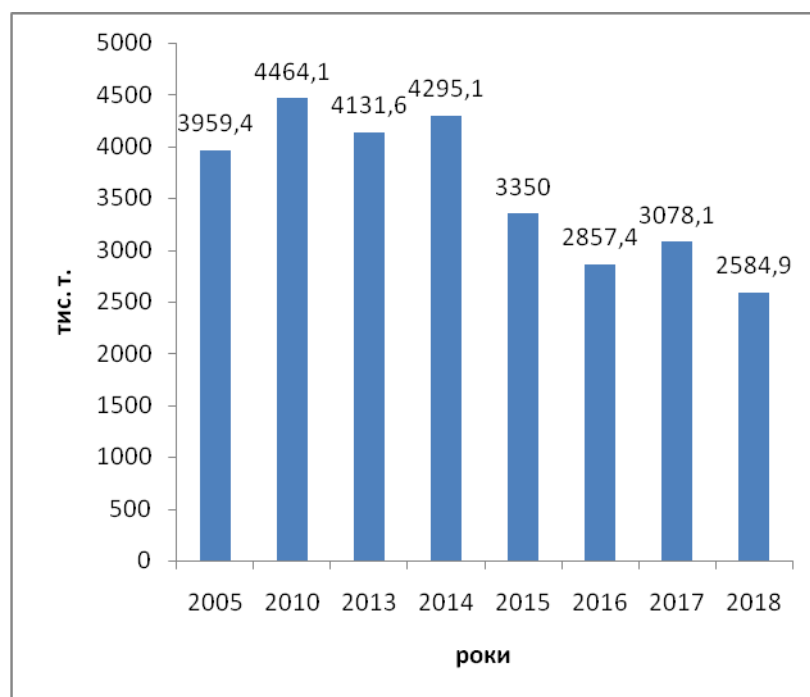


Рис. 3.6 Кількість шкідливих викидів до атмосферного повітря в Україні

За більш ніж десятирічний період (Табл. 3.1) визначена динаміка зростання/зниження середньорічного вмісту забрудників в атмосферному повітрі за областями України (рис. 3.7, 3.8):

- які знизили викиди - це Закарпатська (з 26,6 до 3,2 тис. т), Донецька (з 1590 до 784,8 тис. т), Київська (з 106,8 до 48,2 тис. т), Рівненська (з 17,3 до 9,6 тис. т) та Харківська (з 158,7 до 45 тис. т);

- які збільшили викиди - Вінницька (з 80,1 до 155,8 тис. т), Хмельницька (з 16 до 21,1 тис. т) та місто Київ (з 33,6 до 45,5 тис. т);

- які мають стає значення викидів – Львівська (на рівні 108,6 – 109,1 тис. т) та Одеська (29,6 тис. т).

Таблиця 3.1.

Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами забруднення за регіонами (тис. т)

	2005	2010	2013	2014	2015	2016	2017	2018
ВСЬОГО	3959,4	4464,1	4131,6	4295,1	3350,0	2857,4	3078,1	2584,9
Автономна Республіка Крим	33,5	35,1	32,3	26,6
Вінницька	80,1	107,4	103,0	149,5	124,5	134,7	119,8	155,8
Волинська	10,3	10,1	8,2	6,6	4,3	4,7	4,7	5,1
Дніпропетровська	783,6	993,7	933,1	940,5	855,8	723,9	833,0	657,3
Донецька	1590,0	1638,1	1378,1	1448,1	1043,0	917,6	981,4	784,8
Житомирська	12,3	13,4	18,4	17,2	10,9	9,0	9,3	10,3
Закарпатська	7,7	26,6	17,4	7,7	3,9	4,4	4,9	3,2
Запорізька	231,2	262,0	217,5	245,9	206,7	193,7	167,0	180,9
Івано-Франківська	141,0	204,2	169,2	202,9	228,8	223,9	196,7	198,3
Київська	80,8	73,0	106,8	111,9	96,2	78,1	98,2	48,2
Кіровоградська	44,7	33,0	14,8	15,7	11,8	14,2	11,8	12,2
Луганська	429,0	474,7	511,7	442,0	197,8	115,2	155,5	75,1
Львівська	108,6	95,8	113,2	121,4	100,2	102,4	103,1	109,1
Миколаївська	11,4	24,3	21,5	20,4	15,9	15,8	13,9	14,2
Одеська	23,2	40,5	29,2	26,2	23,2	26,1	26,4	29,6
Полтавська	60,4	68,4	72,8	66,6	62,9	55,6	56,2	55,9
Рівненська	14,1	17,3	12,9	12,0	11,6	10,2	9,1	9,6
Сумська	26,3	26,1	31,7	30,5	27,0	17,5	19,8	20,3
Тернопільська	9,2	14,8	18,5	15,9	8,2	8,5	9,0	10,6
Харківська	143,7	158,7	151,9	210,3	150,5	53,4	100,2	45,0
Херсонська	11,6	11,0	5,3	6,0	7,2	8,9	9,7	9,6
Хмельницька	18,4	16,0	19,1	17,2	17,1	18,3	21,7	21,1
Черкаська	28,8	39,4	61,2	73,1	66,7	57,5	52,3	48,3
Чернівецька	4,1	5,2	3,8	2,7	2,5	3,2	3,0	3,3
Чернігівська	20,2	37,5	47,4	43,7	41,9	33,9	37,1	31,6
Київ	32,6	33,6	28,6	31,9	31,4	26,7	34,3	45,5
Севастополь	2,6	4,2	4,0	2,6

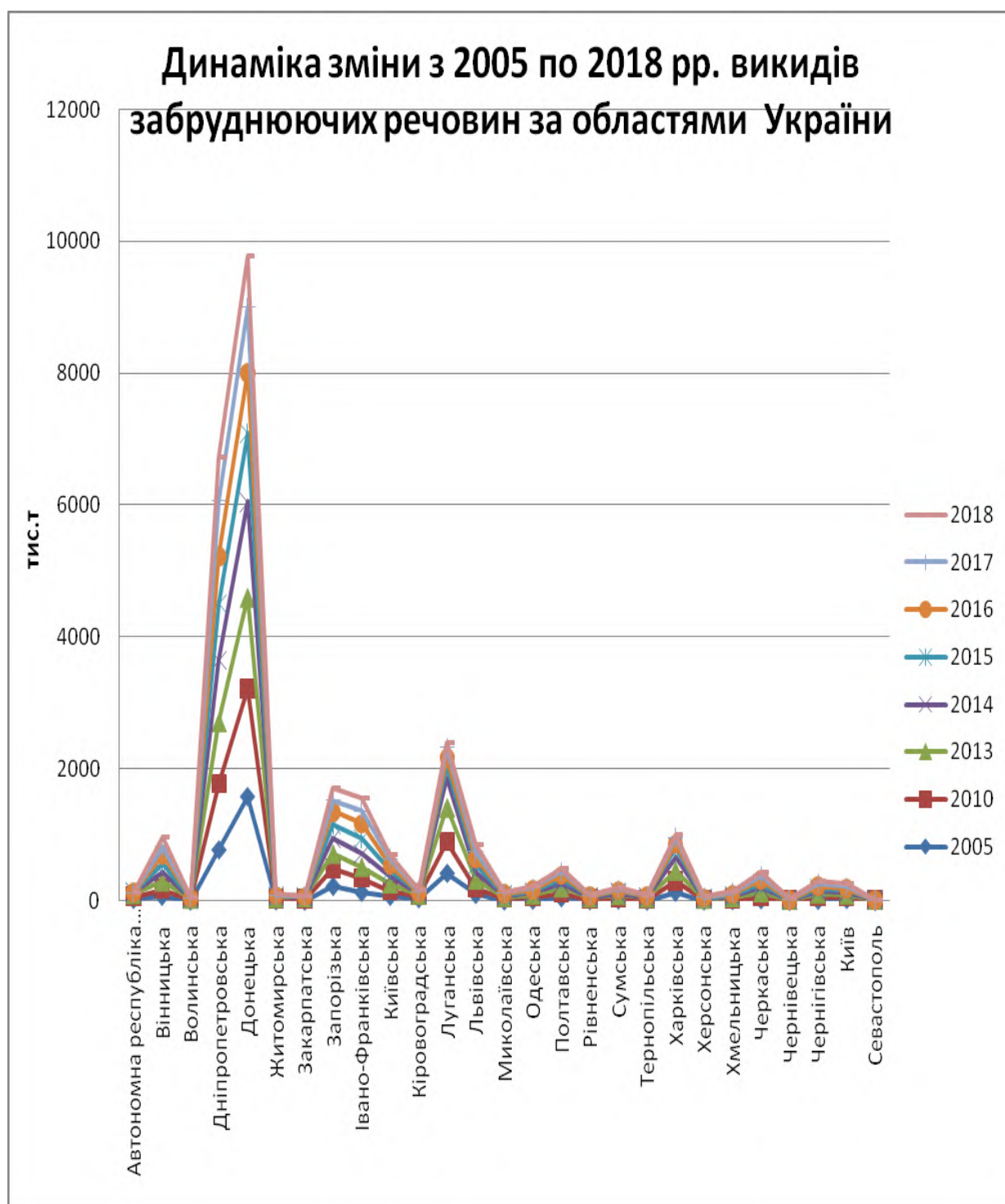


Рис. 3.7 Динаміка зростання/зниження середньорічного вмісту забрудників в атмосферному повітрі за областями України

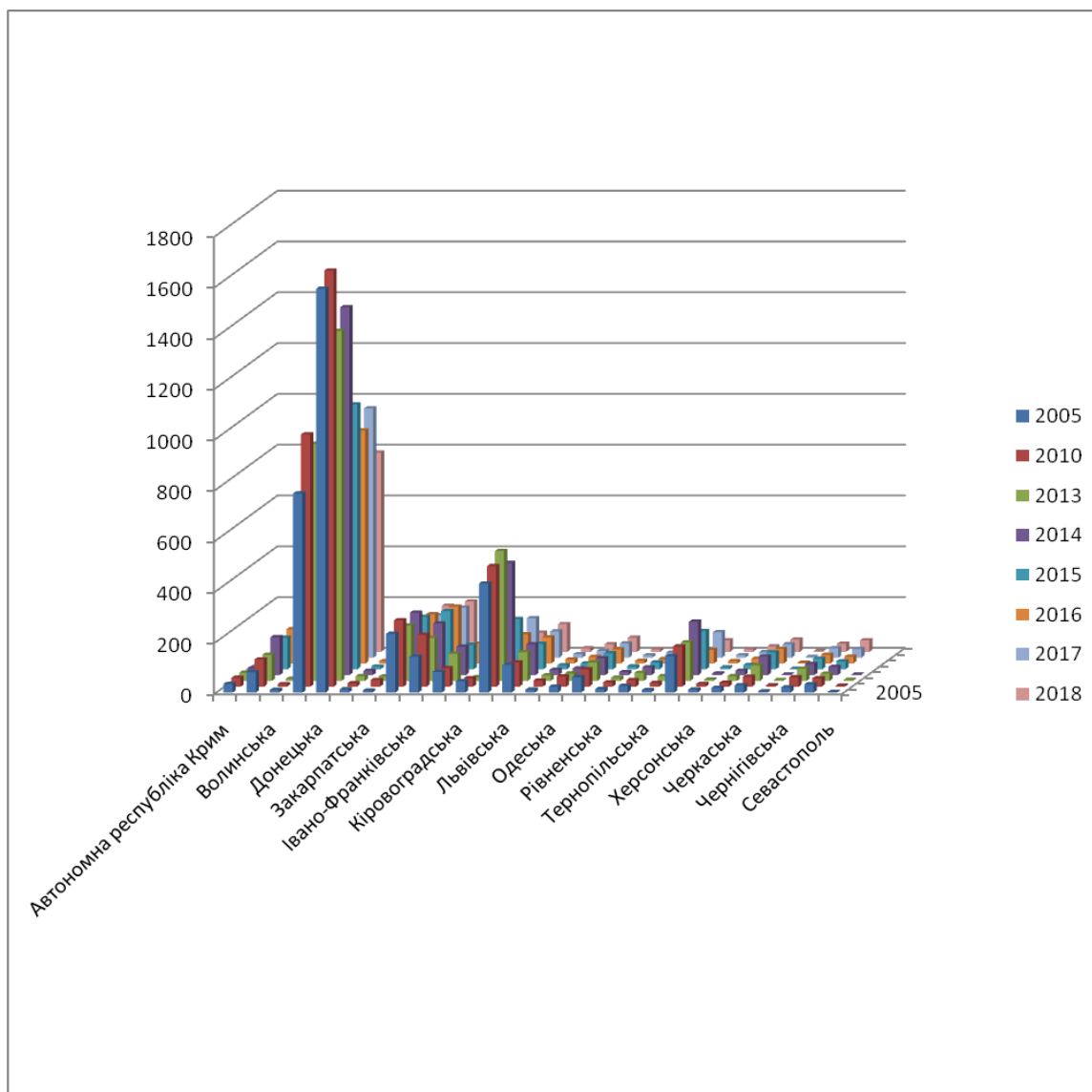


Рис. 3.8 Динаміка зростання/зниження середньорічного вмісту забрудників в атмосферному повітрі за областями України

За цей період було визначено понад 30 забруднюючих речовин, їх вміст в повітряному середовищі за гранично припустимими середньодобовими та максимально разовими концентраціями. В 2017 році найбільше забруднювалося атмосферне повітря викидами від стаціонарних джерел підприємствами паливно-енергетичного комплексу (31,3%), а також підприємствами видобувної (17,7%) та обробної промисловості (35.2%) (Рис. 3.9) .

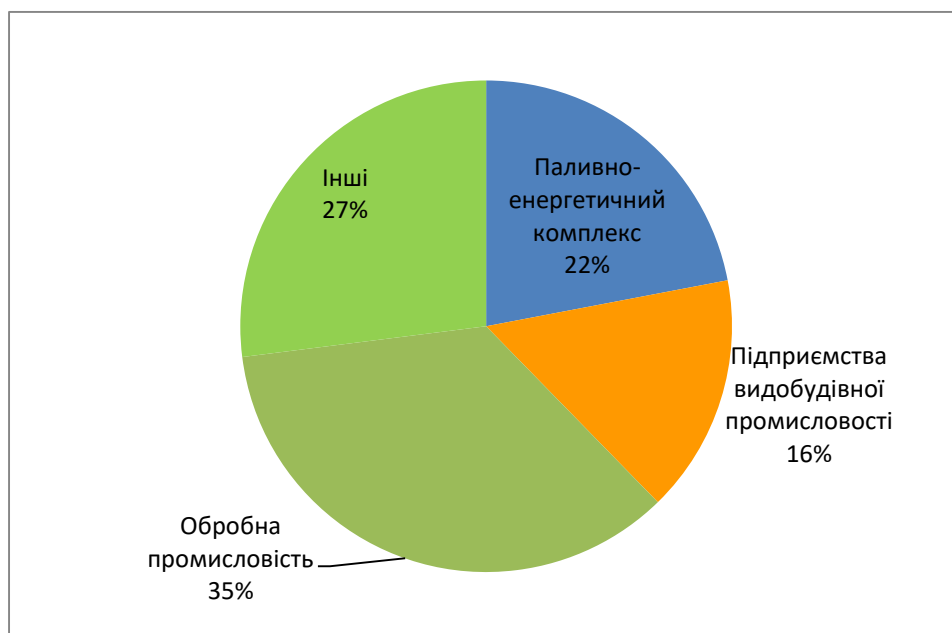


Рис. 3.9 Діаграма використання хлору в промисловості

Середньорічна концентрація забруднюючих речовин, в тому числі хлору та сірководню, також мала тенденцію до зниження, що можна пояснити значним скороченням обсягів виробництва та впровадженням природоохоронних заходів. Найбільше скорочення викидів стаціонарними джерелами в 2017 році порівняно із попередніми роками спостерігалось у Донецькій, Харківській, Закарпатській та Київській областях. Проти 2013 року поменшало викидів (забрудників) у містах Калуш, Бердянськ, Миколаїв, Біла Церква, Чернігів, Луцьк. Залишився досить великим рівень забруднення атмосферного повітря та становив 55,8% від загального обсягу викидів підприємствами Дніпропетровської (657,3 тис. т) , Донецької (784,8 тис. т) Запорізької (180,9 тис. т) та Івано-Франківської (198,3 тис. т) областей (рис. 3.7, 3.8).

Розраховано відсоток середньозваженого вмісту окремих іонів у загальній мінералізації атмосферних опадів в Україні, а саме, іонів хлору біля 2% (рис. 3.10).

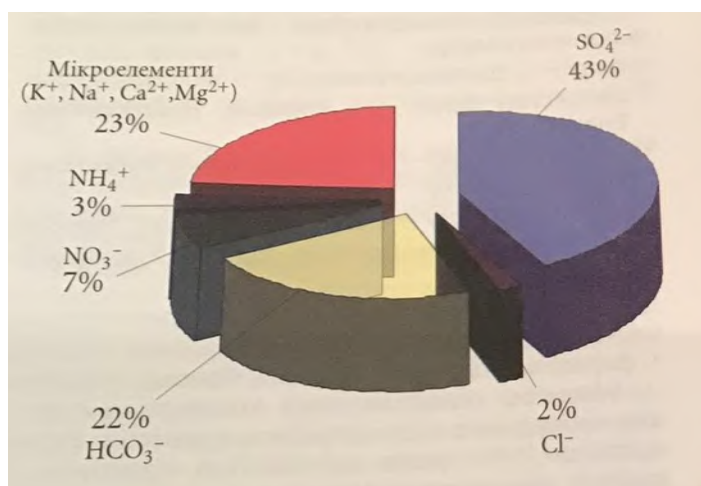


Рис. 3.10 Відсоток середньозваженого вмісту окремих іонів у загальній мінералізації атмосферних опадів в Україні

На переважній частині території України опади належать до мішаного сульфатно-карбонатного типу, за винятком Київської та Донецької областей, де ще зберігається сульфатний тип опадів. Багаторічні спостереження за 2000 -2018 рр. вказують на тенденцію до спаду вмісту в опадах сульфат-йону, а з 2000 року відмічається подальше зниження вмісту іону хлору. Також можна констатувати що по транскордонному перенесенні атмосферних опадів суттєвих змін вмісту забруднюючих речовин не спостерігалось.

Таким чином, враховуючи надзвичайну токсичність хлору та сірководню, їх значні обсяги виробництва і використання, необхідні особливі заходи безпеки, що серед іншого, включають створення надійних та чутливих засобів моніторингу повітряного середовища – газоаналізаторів на основі сенсорних пристроїв: чутливих елементів хлору, сірководню та блок-модулях для перевірки газоаналітичного обладнання.

3.2 Методи розрахунку розсіювання шкідливих домішок в атмосфері

Перенос речовин в атмосфері зумовлюється двома складовими: полем середнього вітру, який переносить речовину поступово від джерела до однієї точки простору і далі до іншої та турбулентним рухом, який розсіює суцільне середовище відносно центру, який рухається поступово. Процес розсіювання

домішки в турбулентному середовищі описується турбулентною дифузією. Атмосферна дифузія являється складним процесом і залежить від багатьох факторів. Задача визначення поширення домішок в атмосфері не має одного загальноприйнятого правильного рішення, а характеризується різноманітними підходами до розрахунку, жоден з яких не може претендувати на повну строгість і точність. Проблема турбулентної дифузії в атмосфері до цих пір не сформульована однозначно в тому сенсі, що поки немає можливості пояснити всі суттєві сторони цієї проблеми за допомогою загальної єдиної теорії. На практиці, для опису поля концентрації від джерел використовують два різних підходи: модель градієнтного переносу і Гауссова модель в тому або іншому вигляді. Згідно моделі градієнтного переносу дифузія від постійного точкового джерела в атмосфері пов'язана з локальним градієнтом концентрації. Ця модель розглядає властивості руху суцільного середовища відносно системи координат, фіксованої в просторі. На основі Гауссової моделі дифузії розглядається рух суцільного середовища (як рух центру хмари речовини, що розсіюється) в рухомій системі координат. Багатьма науковими колективами робилися спроби розв'язати задачу турбулентної дифузії в числовому виді, спираючись на сучасні потужні розрахункові можливості. Проте, не дивлячись на те, що рівняння дифузії можна записати в кінцево-різницевого вигляді і отримати будь-яку множину розв'язків, при цьому проявляються специфічні різноманітні числові складності, такі як розрахункова нестійкість. Таким чином, з одного боку, відсутність аналітичних розв'язків рівняння турбулентної дифузії в найбільш повному загальному вигляді, а з іншого боку, неможливості обійти дану проблему за допомогою числових методів залишають можливість використання для практичних цілей напівемпіричних моделей з тими чи іншими допущеннями. Якщо розглянути дві основні моделі, які використовуються для опису розсіяння домішок від нерухомих джерел (точкових, лінійних, площинних) в атмосферному повітрі, то основою цих

моделей розсіяння домішок є рівняння молекулярної дифузії Фіка в одномірному випадку, яке має вигляд

$$\frac{dC}{dt} = K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (3.1)$$

де K – коефіцієнт дифузії; C – концентрації дифундуючої речовини; t – час; x – координата. Більш загальний випадок тримірної дифузії, коли коефіцієнти дифузії не рівні і залежать від координат, описується рівнянням

$$\frac{dC}{dt} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} K_i \frac{\partial C}{\partial x_i}. \quad (3.2)$$

Розв'язання рівняння Фіка, записане в сферичних координатах

$$\frac{dC}{dt} = K \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (3.3)$$

де C – концентрація речовини, г/см³; r – радіус-вектор ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$); K – коефіцієнт дифузії, см²/с для миттєвого джерела має вигляд

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{8(\pi K t)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Kt}}, \quad (3.4)$$

де Q – викид речовини (г) миттєвим джерелом в момент часу $t = 0$; x, y, z – координати напрямків поширення, а для неперервного (точкового) джерела має вигляд

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{4\pi K t} \int_{\frac{r}{\sqrt{4Kt}}}^{\infty} e^{-t^2} dt, \quad (3.5)$$

де Q – інтенсивність джерела, г/с.

Для миттєвого точкового джерела для одномірного випадку маємо

$$C(x, t) = \frac{Q}{(4\pi K t)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4Kt}}. \quad (3.6)$$

Це рівняння можна використовувати для розрахунку розсіяння домішки в атмосфері, якщо $u = \text{const}$, $v = w = 0$ (тобто розглядають вітер із середньою швидкістю u за напрямком координати x); v, w – компоненти вектора швидкості за координатами y і z відповідно, при чому систему координат

потрібно вважати рухомою із середньою швидкістю вітру u . Розв'язання (3.6) узагальнюють на випадок трьохмірної ізотропної дифузії ($K_1 = K_2 = K_3 = \text{const}$):

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{(4\pi Kt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{4Kt}\right) \quad (3.7)$$

або неізотропної дифузії ($K_1 \neq K_2 \neq K_3$):

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{(4\pi t)^{3/2} \sqrt{K_1 K_2 K_3}} \exp\left(-\frac{1}{4t} \sum_{i=1}^3 \frac{x_i^2}{K_i}\right), \quad (3.8)$$

де C – концентрація домішки, г/м³; x_i – декартова координата ($i = 1, 2, 3$), м; K_i – коефіцієнт турбулентної дифузії ($i = 1, 2, 3$), м²/с; t – час, с; Q – сумарний викид речовини в момент часу t_0 , г. Розв'язки рівняння дифузії за законом Фіка мають вигляд гауссової функції (3.4-3.8).

О. Г. Сеттон був першим, хто дослідив дифузію в нижніх (декількох метрах) шарах атмосфери, які визначають як приземний шар. Використання спирається на припущенні про однорідність турбулентності. Не дивлячись на чисто теоретичні складності, модель Сеттона (Гауссова модель) широко використовується на практиці і добре підтверджується для відстаней порядку декількох кілометрів при нейтральних і нестійких умовах. Гауссова статистична модель факелу від точкового джерела безперервної дії, розміщеного на висоті h , має вигляд

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \times \quad (3.9)$$

$$\times \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-h}{\sigma_z}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z+h}{\sigma_z}\right)^2\right] \right\},$$

де C – концентрація речовини, г/м³; Q – інтенсивність джерела, г/с; h – висота джерела, м; u – середня швидкість вітру, м/с; σ_y^2 , σ_z^2 – дисперсії, м². Розсіяння в горизонтальній і вертикальній площинах, перпендикулярних напрямку середнього вітру.

Основні положення даної теорії полягають у тому, що турбулентність приймають всюди однаковою; дисперсії приймають як функції відстані від джерела; швидкість вітру постійна у всьому шарі поширення струменя; напрямок вітру також незмінний при русі струменя.

Ряд дослідників показали, що Гауссова модель усередненого струменя має широку область практичного застосування в атмосфері. Для невеликих (в межах декількох сотень метрів від джерела) відстаней достатньо надійну оцінку забруднення можна отримати за виміром середньої швидкості напрямку вітру біля джерела. Для великих (порядку десятків кілометрів) відстаней швидкість і напрямок руху забруднення все сильніше залежать від вертикального профілю вітру.

В інженерних розрахунках широко використовують Гауссову формулу. Стандартний гауссовий вираз для розподілення концентрації задається формулою (3.9), з емпіричними дифузійними параметрами σ_y , σ_z , які залежать від атмосферної стійкості та відстані від джерела. Проблему атмосферної дифузії, зведену до проблеми розв'язку рівняння (3.2) при відповідних умовах, часто називають K -теорією (отримані результати – K -моделями). При припущенні, що коефіцієнти дифузії постійні, рівняння (3.2) вирішується і представляється у вигляді (3.7), (3.8), тобто у вигляді функції Гаусса. Проте коефіцієнти турбулентної дифузії – залежні від координат параметри і розв'язання рівняння в самому загальному вигляді являє собою тяжку задачу.

Одним із найбільш широко поширеним припущенням є гіпотеза про пропорційність турбулентного потоку домішки середньому градієнту концентрації. Це припущення разом з рівнянням неперервності потоку приводить до моделі градієнтного переносу, на якому основана K -теорія атмосферної дифузії:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = S + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(K_i \frac{\partial C}{\partial x_i} \right), \quad (3.10)$$

де S – член, який описує джерело домішки; K_i – коефіцієнт турбулентної дифузії; U_i – компоненти швидкості. Допускаючи постійність коефіцієнтів K_1 , K_2 і приймаючи $K_3 = f(x_3)$, можна розглядати рівняння турбулентної дифузії у вигляді

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = S + \sum_{i=1}^2 K_i \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_3} \left(K_3 \frac{\partial C}{\partial x_3} \right). \quad (3.11)$$

В рівнянні (3.11) для компактності координати x, y, z позначають відповідно x_1, x_2, x_3 . При розгляді стаціонарного і однорідного турбулентного руху в площині $x_3 = \text{const}$ з середньою швидкістю U , що направлена вздовж осі x , напівемпіричне рівняння турбулентної дифузії набуває наступного вигляду

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{U}(x_3) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_1} = K_1(x_3) \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x_1^2} + K_2(x_3) \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x_2^2} + \frac{\partial}{\partial x_3} K_3(x_3) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_3}. \quad (3.12)$$

М. Е. Берлянд розв'язував напівемпіричне рівняння турбулентної дифузії в припущенні $K_z = K_{z_1} \frac{z}{z_1}$ (при $z < h$) і $K_{z_1} \frac{h}{z_1}$ (при $z > h$), де граничну висоту h зазвичай вибирають рівною 100 м; z – довільна висота; z_1 – конкретне значення висоти з відомим коефіцієнтом турбулентної дифузії. Цей підхід покладено в основу методики розрахунку розсіяння викидів промисловими підприємствами ОНД-86.

3.3 Інвентаризація викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря та їх джерел

На теперішній час єдиним затвердженим документом розрахунку розсіювання шкідливих речовин в атмосферному повітрі остається «Методика розрахунку концентрацій в атмосферному повітрі шкідливих речовин, які містяться в викидах підприємств» ОНД-86. Проте, перед тим як проводити розрахунки згідно даної методики, необхідно отримати

інформацію про джерела забруднюючих речовин, тобто провести аудит викидів забруднюючих речовин.

Статті 6-11 «Нормативи викидів ГДК» та Стаття 42 «Державний облік у галузі атмосферного повітря» Закону України «Про охорону атмосферного повітря» [1] передбачає, що юридичні особи, які мають джерела викидів шкідливих (забруднюючих) речовин в атмосферне повітря, проводять інвентаризацію забруднюючих речовин в атмосферне повітря і їх джерел в порядку, визначеному Центральним органом виконавчої влади, що реалізує державну політику у сфері охорони навколишнього середовища. Інвентаризацію викидів шкідливих речовин в атмосферу проводять всі діючі підприємства, організації, установи, виробнича діяльність яких пов'язана з викидом забруднюючих речовин в атмосферу, незалежно від їх організаційно-правових форм і форм власності. Інвентаризація являється основою для ведення всієї повітряно-охоронної діяльності. Основною метою інвентаризації є виявлення і облік джерел забруднення атмосфери, визначення кількісних і якісних характеристик викидів забруднюючих речовин. Повинні бути виявлені і враховані всі можливі джерела виділення і викиду забруднюючих речовин в атмосферу, які постійно або тимчасово експлуатуються або зберігаються на виробничій території підприємства (в тому числі і пересування), а також тимчасові речовини, які можуть виділитися чи утворитися при відсутності всіх процесів, які передбачені технологічним регламентом виробництва. Всі джерела, які відносяться до конкретної території підприємства є стаціонарними джерелами викиду шкідливих (забруднюючих) речовин в атмосферне повітря. Стаціонарним джерелом викиду шкідливих речовин в атмосферне повітря є будь-яке (точкове, площинне, лінійне) джерело з організованим або неорганізованим викидом шкідливих речовин в атмосферне повітря, дислокуючий або функціонуючий постійно або тимчасово в межах ділянки території об'єкту, підприємства, юридичного або фізичної особи, яка належить йому або закріплена за ним згідно чинного законодавства. Стаціонарні джерела викиду

шкідливих (забруднюючих) речовин в атмосферне повітря розділяють на два типи: джерела з організованим викидом, який поступає в атмосферу через спеціально спорудженні газоходи, повітроводи і труби та джерела з неорганізованим викидом, який потрапляє в атмосферу у вигляді ненаправлених потоків газу в результаті порушення герметичності обладнання, відсутності або не задовольняючій роботі вентиляційних систем, місцевих відсмоктувачів в місцях загрузки, зберігання сировини, палива, напівпродуктів і продуктів і т. д.

Для визначення кількісних і якісних характеристик витоків і викидів забруднюючих речовин в атмосферу використовують інструментальні і розрахунково-аналітичні методи. Інструментальні методи уявляються привілейованими для джерел з організованим викидом забруднюючих речовин в атмосферу. При інструментальних вимірах повинні застосовуватися лише газоаналітичні засоби, призначені для контролю промислових викидів і які внесені в Державний реєстр засобів вимірювання.

Розрахункові методи застосовують в основному для визначення характеристик неорганізованих викидів. До неорганізованих джерел відносяться: нещільності технологічного обладнання (пропуски технологічних газів через ущільнення перекачуючого обладнання і затворно-регулюючу арматуру, розміщену зовні вентилюючих приміщень), в тому числі працюючого в надлишковому тиску; факельні установки і амбари для спалювання некондиційної вуглеводневої сировини; відкрите зберігання палива, сировини, матеріалів і відходів, в тому числі пруди-відстійники і накопичувачі, нафтокапкани, шламосховища, золовідвали, відвали гірських порід, відкриті поверхні випаровування і т. д.; підривні роботи; вантажно-розвантажувальні роботи, в тому числі маршрутні переміщення; кар'єродобування корисних копалин, відкриті ділянки їх подрібнення і розсіву на фракції; обладнання і технологічні процеси, які розміщені в промислових приміщеннях, не оснащених вентиляційними установками, а також розміщені на відкритому повітрі. Оцінку викидів від неорганізованих

джерел виконують за допомогою розрахункових (розрахунково-аналітичних) методів, які базуються на питомих технологічних показниках, балансованих схемах, закономірностях протікання фізико-хімічних процесів, а також на поєднанні інструментальних вимірів і розрахункових формул, які враховують параметри конкретних неорганізованих джерел.

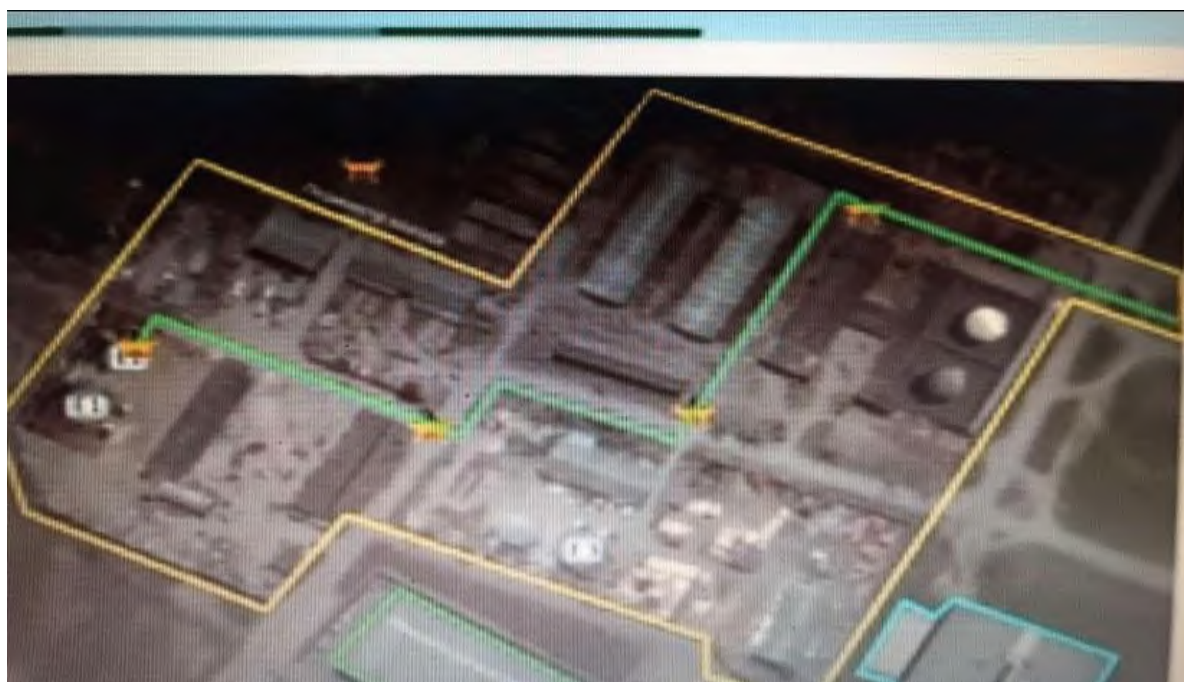
Розрахункові методи використовують при визначенні характеристик організованих джерел забруднення атмосфери, наприклад, при визначенні викидів від типових для багатьох підприємств виробництв: зварювальні та фарбувальні роботи, механічна обробка матеріалів, нанесення металопокриттів гальванічним способом, котельні та інші паливоспалюючі пристрої малої продуктивності, транспортні засоби і інфраструктура транспортних об'єктів та ін.

3.4 Використання програмного комплексу ТОХІ+ для прогнозування наслідків аварійних викидів на промислових об'єктах

Програмний комплекс (методика) ТОХІ+ дозволяє прогнозувати та проводити оперативну оцінку ситуації в галузі забезпечення хімічної безпеки, завдяки можливості моделювання аварійних ситуацій з викидом до атмосфери токсичних речовин з урахуванням метеоданих, які поступають з метеостанцій або іншого джерела даних, сигналів від сенсорів газоаналізаторів, інформації про стан обладнання. ТОХІ+ використовується для кількісної оцінки наслідків хімічних аварій на небезпечних підприємствах з викидами в атмосферу, має можливість підключення до зовнішніх систем підприємства (СУБД (Система Управління Базами Даних), система оповіщення, АСУ ТП, SCADA (Supervisory Control And Data Acquisition – диспетчерське управління та збір даних)) та може бути використано в якості допоміжного інструменту для систем підтримки прийняття рішень (наприклад, по зниженню наслідків аварій в частині послідовності евакуації персоналу або населення). Функціональними можливостями ТОХІ+ (рис. 3.11) є :

- оцінка розмірів зон ураження шляхом фізико-математичного моделювання аварій за участю токсичних та взривопожежонебезпечних речовин, а також кількість людей, які потрапили до зони ураження;
- візуалізація зон ураження на планах місцевості, виконаних в форматах AutoCAD;
- автоматичний запуск сценаріїв аварій при спрацюванні сенсорів газоаналізаторів або інших зовнішніх сигналів;
- урахування в розрахунках даних з метеостанцій та параметрів технологічних процесів, які потрапляють із АСУ ТП, SCADA;
- передача результатів розрахунків до сторонніх систем, наприклад, до системи оповіщення.





Свой расчет	<input checked="" type="checkbox"/>	1.9E-6	0.25	30% авто_Оборудование 3 участка 24 км(3)
Пользовательский расчет	<input checked="" type="checkbox"/>	1.9E-6	0.1	30% авто_Оборудование 3 участка 24 км(3)
Пользователь	---	1.9E-6	0.1	30% авто_Оборудование 3 участка 24 км(3)

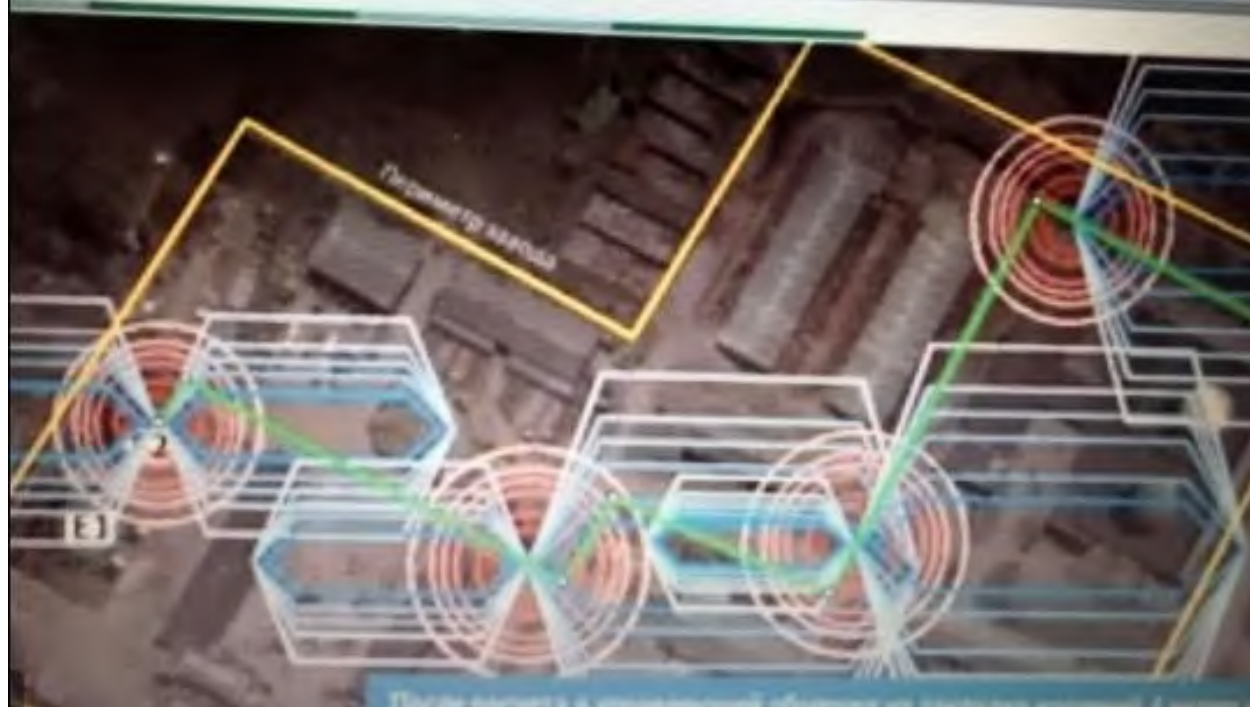




Рис. 3.11 Функціональні можливості TOXI+

Нижчевикладені результати оцінки наслідків аварійних викидів забруднюючих речовин в атмосферу зі сховищ газоподібного хлору з використанням сенсорів уніфікованої серії КПП ім. Ігоря Сікорського. В якості прикладів для ілюстрації використані джерела двох типів: великий - з масою 4,7 т і малий - з удвічі меншою масою 2,35 т хлору. Стандартними параметрами для джерел є тиск насичених парів (1,98 бар) і температура зберігання (-20°C). Геометрична висота джерел над поверхнею землі приймалася рівною нулю (підземні сховища). Задавався характер поширення домішок при базових метеорологічних умовах (день, ясно, постійний напрямок і постійна швидкість вітру 2 м/с) і шорсткість поверхні (міська забудова). Визначався також вплив різних метеорологічних умов на характер поширення домішки. Розрахунковий час після аварійного викиду складав 60 хв.

На рисунку 3.12 представлені профілі концентрації для чотирьох випадків. Криві 1 і 2 надано відповідно для малого та великого джерел. Крива

3 - профіль концентрації хлору при максимальній хмарності (похмурий день), крива 4 - при мінімальній шорсткості поверхні (низький газон). Два останніх профілю надано для малого аварійного джерела.

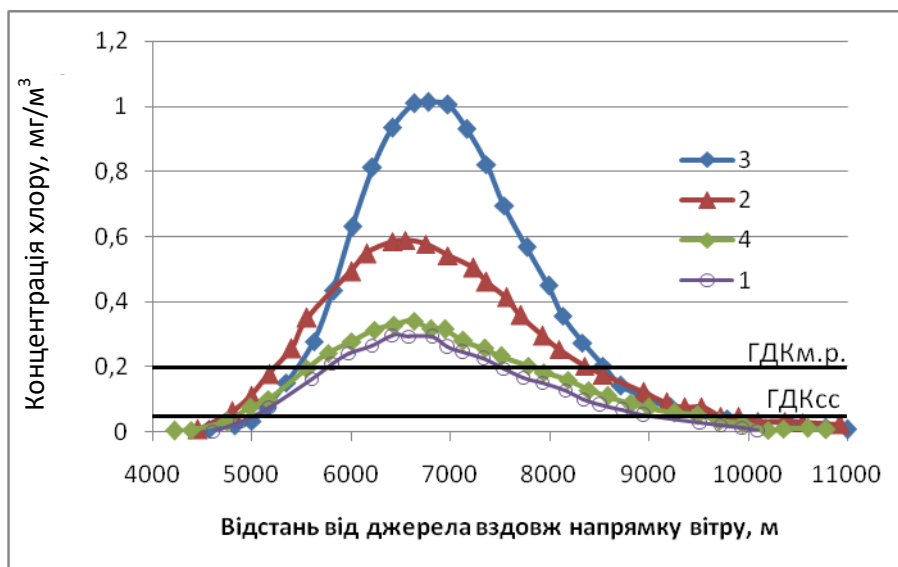


Рис. 3.12 Профілі концентрації хлору після аварійного викиду з малого (1) і великого (2) джерел при стандартних умовах і з малого джерела при максимальній хмарності (3) і мінімальної шорсткості поверхні (4) через 60 хв. після аварії.

За результатами аналізу рис. 3.12 виявлено, що концентрація забруднюючого компоненту в повітрі прямо пропорційна масі викиду, при цьому координата максимуму концентрації не залежить від потужності джерела. Також видно, що зі збільшенням хмарності в денний час доби спостерігається помітне зростання максимальної концентрації забруднюючої речовини. Визначено, що зі збільшенням висоти шорсткості підстильної поверхні зменшується значення максимуму концентрації.

На рисунку 3.13 представлені зони перевищення максимально разової ГДК (зона забруднення) для малого джерела при базових умовах. Координати початку і кінця зони забруднення відповідають координатам точок перетину профілів концентрації і лінії ГДК м. р. З аналізу рисунка 3.11 можна зробити висновок про те, що довжина зони забруднення залежить від потужності викиду, хмарності та характеру підстильної поверхні. Зі

збільшенням маси викиду (крива 2) і хмарності в денний час доби (крива 3) площа зони забруднення також збільшується, із збільшенням висоти шорсткості підстильної поверхні (крива 1) площа зони забруднення зменшується.

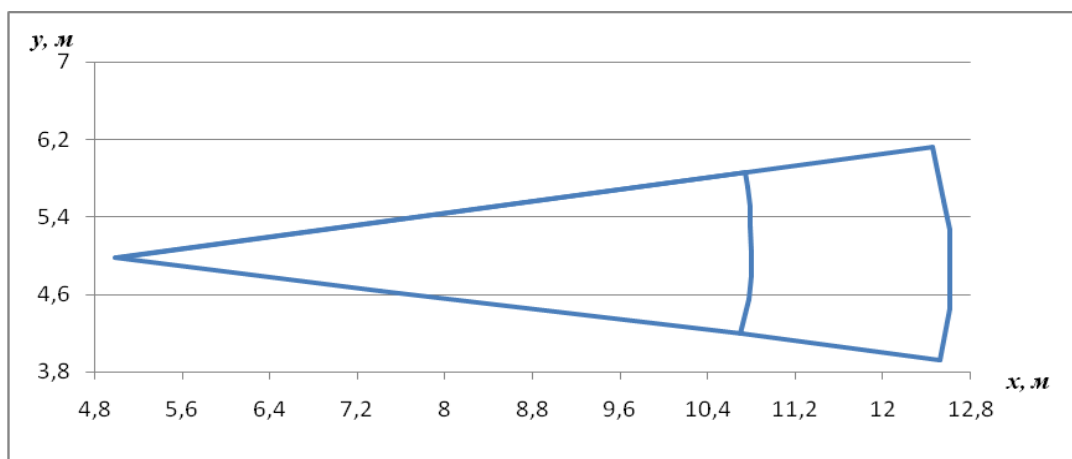


Рис. 3.13 Зона перевищення максимально разової ГДК для випадку забруднення повітря атмосфери малим джерелом при базових умовах

На рис. 3.14 наведені профілі концентрації хлору після аварійного викиду з малого джерела при базових метеорологічних умовах (жовта крива 1) і при підвищеній швидкості вітру (червона крива 2).

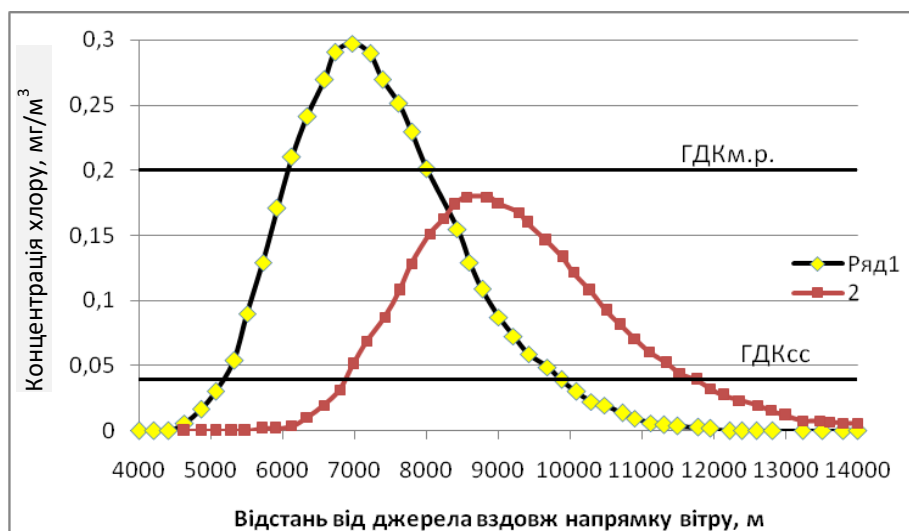


Рис. 3.14 Профілі концентрації хлору після аварійного викиду з малого джерела при базових умовах (крива 1) і при швидкості вітру 2,5 м/с (крива 2) через 60 хв. після аварії.

Аналіз рис. 3.14 показує:

- зі зміною швидкості вітру змінюються координата і величина максимуму концентрації забруднюючої речовини (чим більше швидкість вітру, тим менше концентрація);
- зі зміною швидкості вітру змінюється і місце розташування зони забруднення.

За програмою TOXI+ представлено профіль концентрації хлору в повітрі атмосфери через 60 хв. після аварійного викиду в умовах темного часу доби (рис. 3.15). Як видно, значення концентрації істотно перевищують ті, які спостерігалися в денний час. З цього можна зробити висновок, що ніч - найбільш небезпечний час доби за величинами концентрації: розсіювання шкідливої домішки вночі відбувається значно менше, ніж вдень.

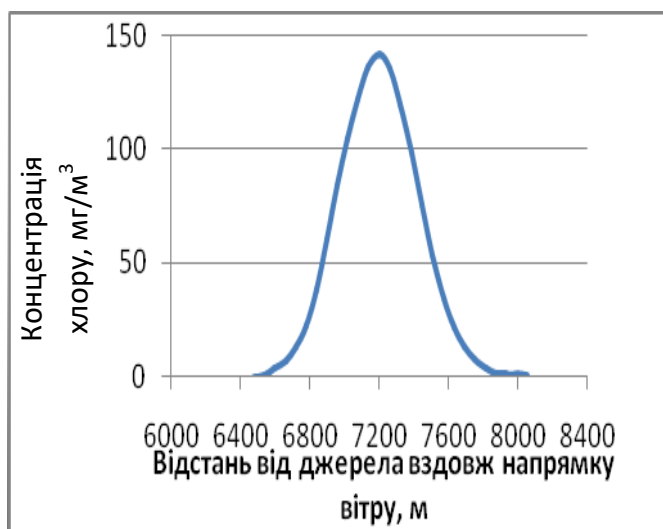


Рис. 3.15 Профіль концентрації хлору після аварійного викиду з малого джерела для темного часу доби через 60 хв. після аварії

Також визначалася залежність різних параметрів зони забруднення від потужності викиду, метеорологічних умов і характеру підстильної поверхні. Випадок з підвищеною швидкістю вітру не розглядався, оскільки він не дав у нашому прикладі перевищення ПДК м. р. (рис. 3.14).

Були визначені зони забруднень, які представлені на рис. 3.16 у вигляді діаграм ((а), б), в)) для площі зони забруднення, її довжини (відстань між

передньою і задньою кордонами) і кута забруднення, для випадків, розглянутих на рис. 3.12 та 3.13.

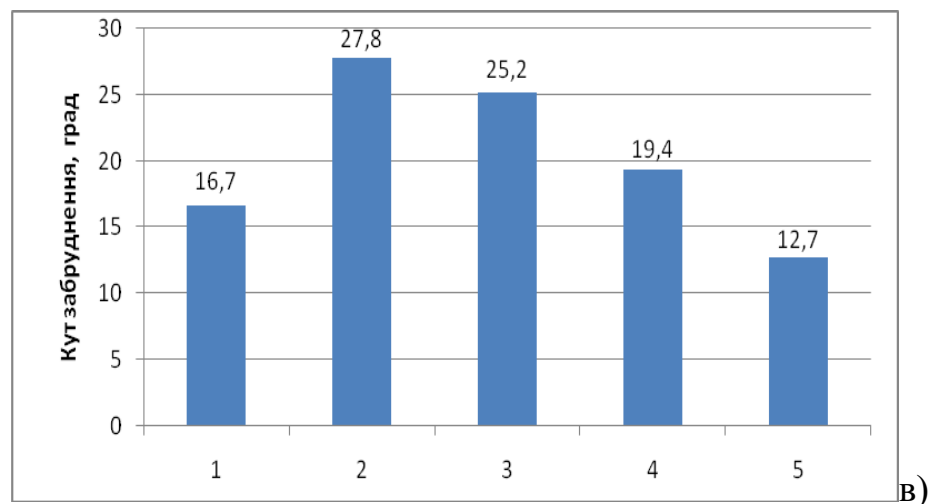
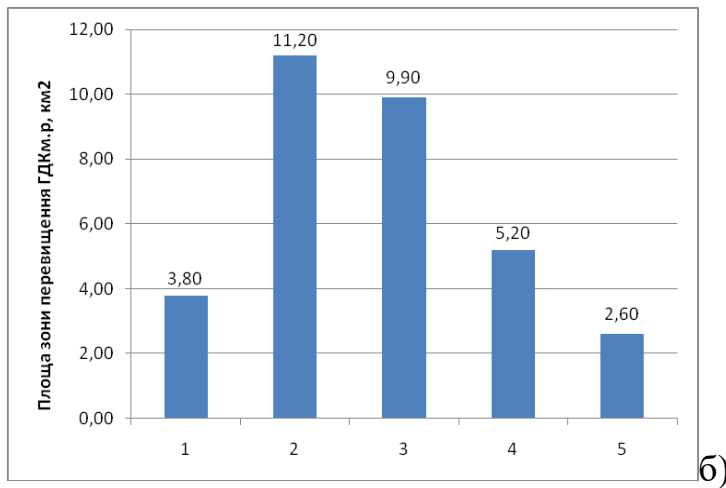
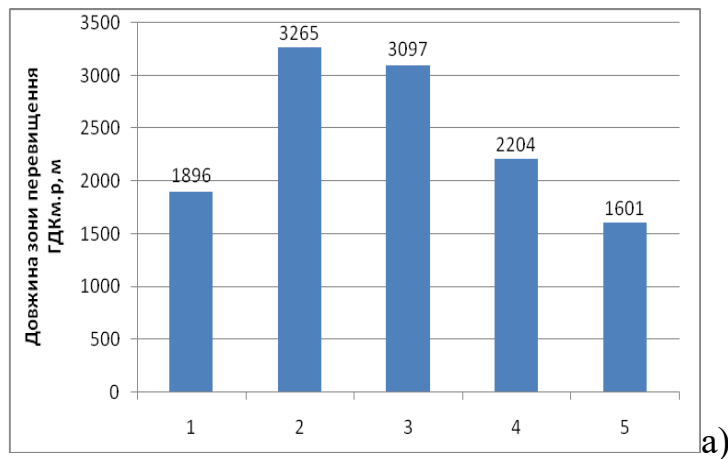


Рис. 3.16 Залежність площі зони забруднення (а), її довжини (б) і кута забруднення (в) від різних умов:

1- мале джерело, стандартні умови; 2- велике джерело, стандартні умови; 3 - мале джерело, похмуро ; 4 - мале джерело , низький газон : 5- мале джерело, ніч

На рис. 3.17 показана залежність площі зони забруднення від часу після аварійного викиду для малого джерела при базових умовах. Як видно, залежність має екстремальний характер. Зростання зони забруднення пояснюється дифузійним поширенням домішок від центру зони у всіх напрямках. Подальше зменшення зони забруднення викликане розсіюванням домішок на кордонах зони до безпечних концентрацій.

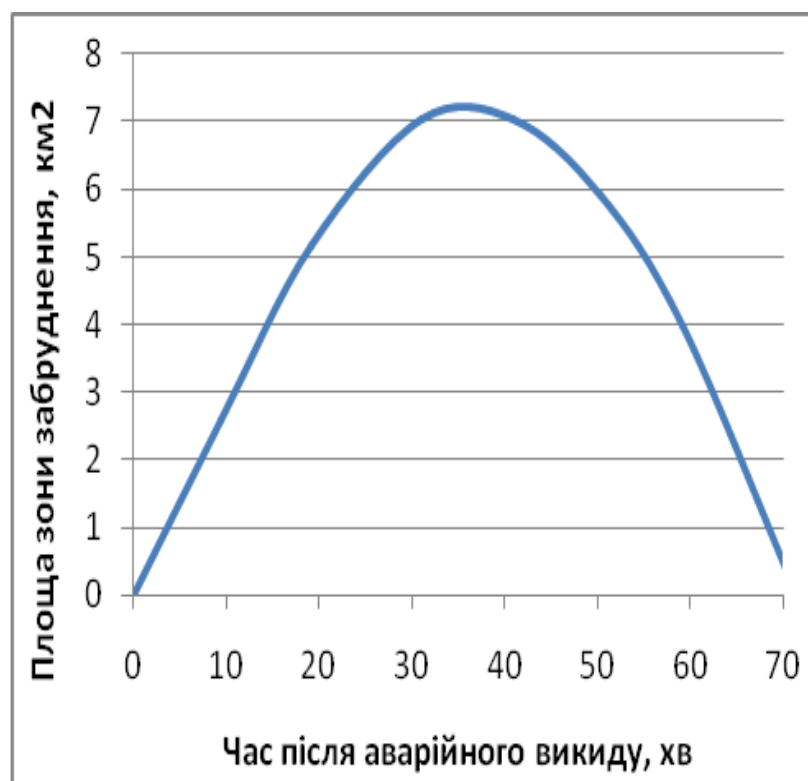


Рис. 3.17 Залежність площі зони забруднення від часу після аварійної викиду для малого джерела при базових умовах

На рис. 3.18-3.19 представлені залежності максимальної концентрації хлору вздовж напрямку вітру для малого джерела при базових умовах і координати цього максимуму площею в 7,28 км². За рис. 3.18 видно, що зміна максимальної концентрації носить характер спадаючої експоненціальної залежності, а за рис. 3.19 виявлено, що швидкість поширення шкідливої домішки в атмосфері нижче, ніж швидкість вітру.

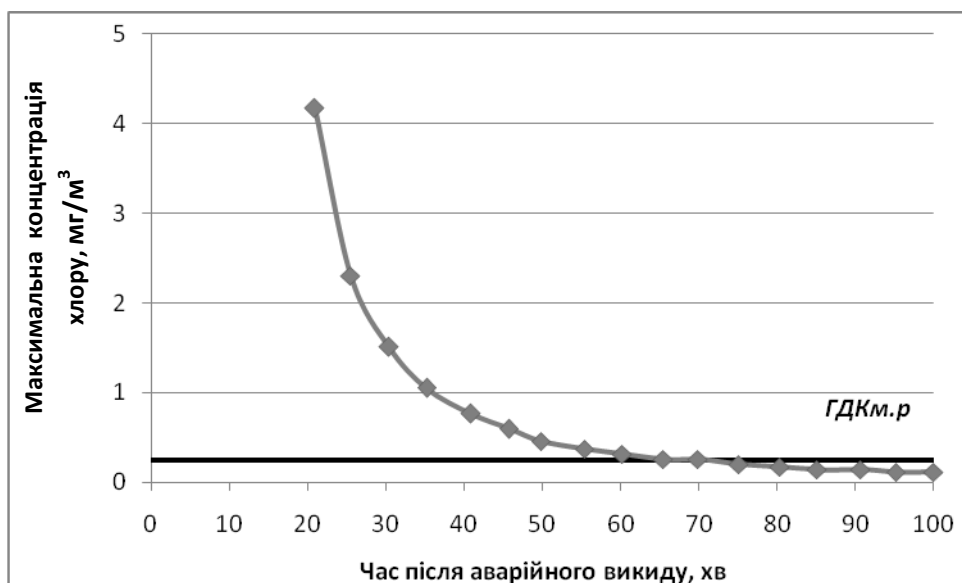


Рис. 3.18 Залежність максимальної концентрації вздовж напрямку вітру від часу після аварійного викиду для малого джерела при базових умовах

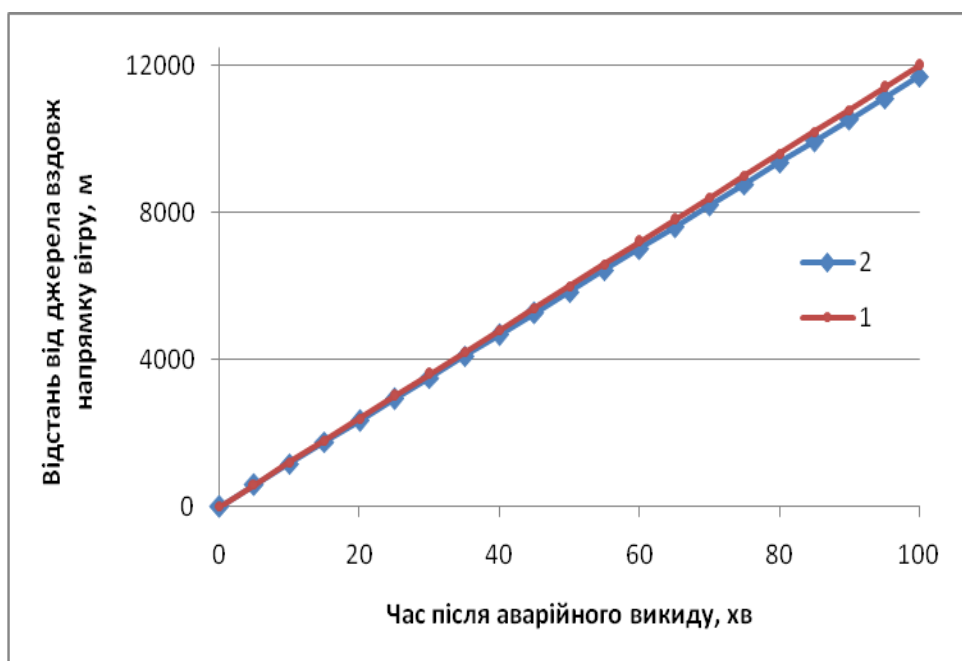


Рис. 3.19 Залежність координати максимальної концентрації вздовж напрямку вітру (1) і координати при переміщенні зі швидкістю вітру (2) від часу після аварійного викиду для малого джерела при базових умовах

На рис. 3.20-3.22 показані приклади можливих графічних способів представлення результатів прогнозування наслідків аварійних викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря, а саме, представлені профілі концентрації вздовж напрямку вітру (рис. 3.20) і в часі для фіксованої точки (рис. 3.21) при аварії на малому (крива 1) та великому (крива 2) джерелах. Більше значення концентрації відповідає аварії на великому джерелі.

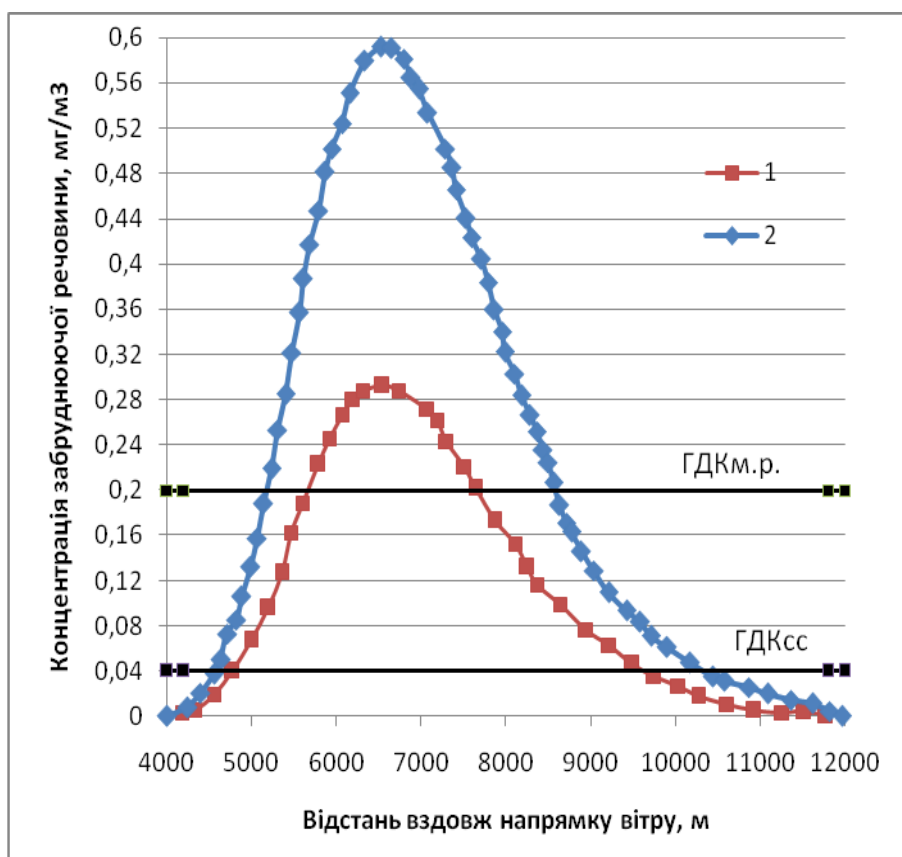


Рис. 3.20 Приклад побудови профілю концентрації забруднюючої речовини вздовж напрямку вітру при аварії на малому (1) і великому (2) джерелах

На рис. 3.21 представлено сумарний профіль концентрації забруднюючої речовини (крива 3) при аварії одночасно на двох джерелах. Як видно, тах концентрації забруднюючої речовини при аварії на малому (крива 1) і великому (крива 2) джерелах зміщені відносно один одного у часі. Результуючий профіль концентрації свідчить про те, що перевищення ГДК на станції контролю буде спостерігатися протягом усього періоду, коли на

відстань від джерела до станції контролю поширюється хмара забруднюючої речовини як від малого, так і великого джерел.

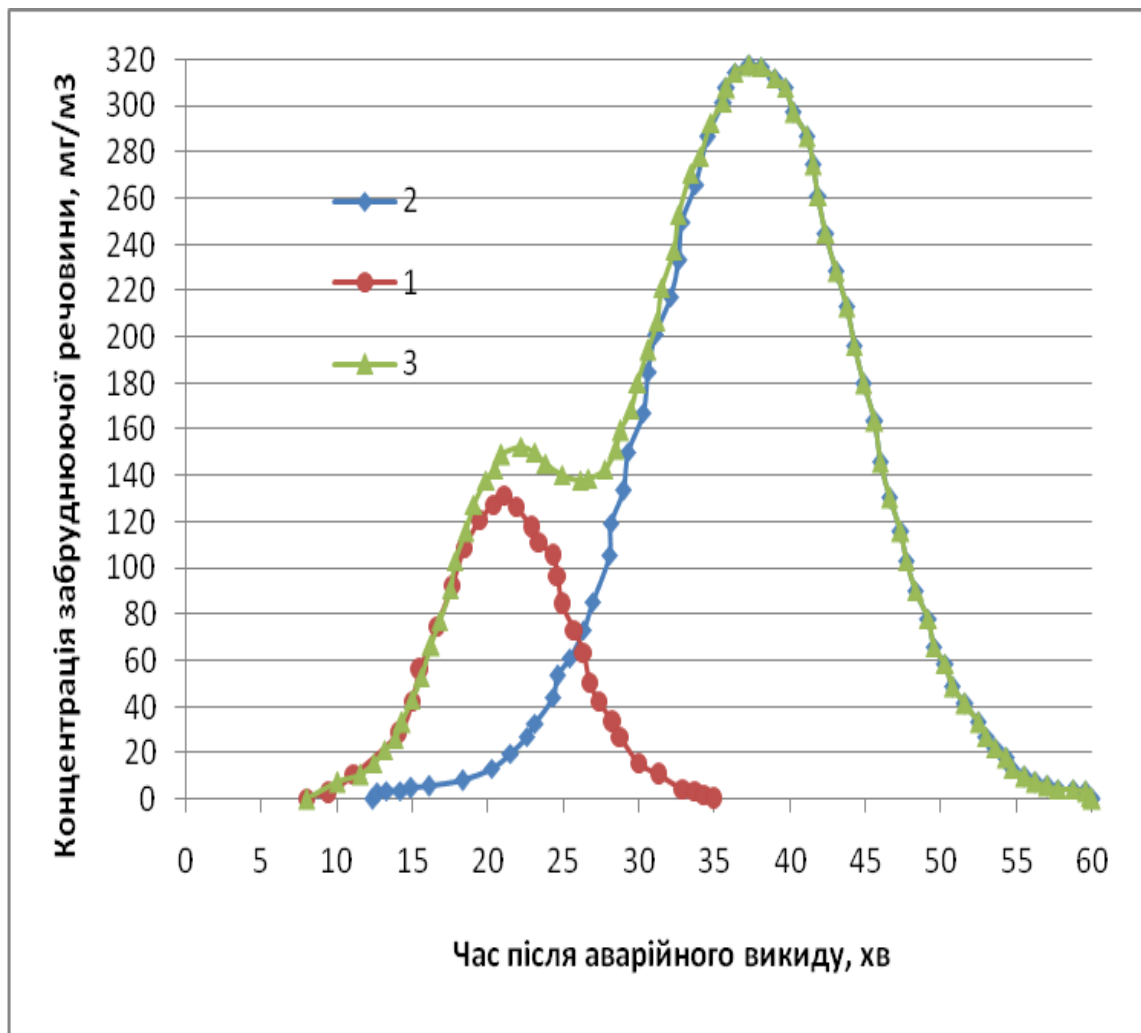


Рис. 3.21 Приклад побудови залежності концентрації забруднюючої речовини від часу після аварійного викиду для точки з фіксованими координатами на місцевості (пост контролю) при аварії на малому (1) і великому (2) джерелах, а також сумарний профіль концентрації (3)

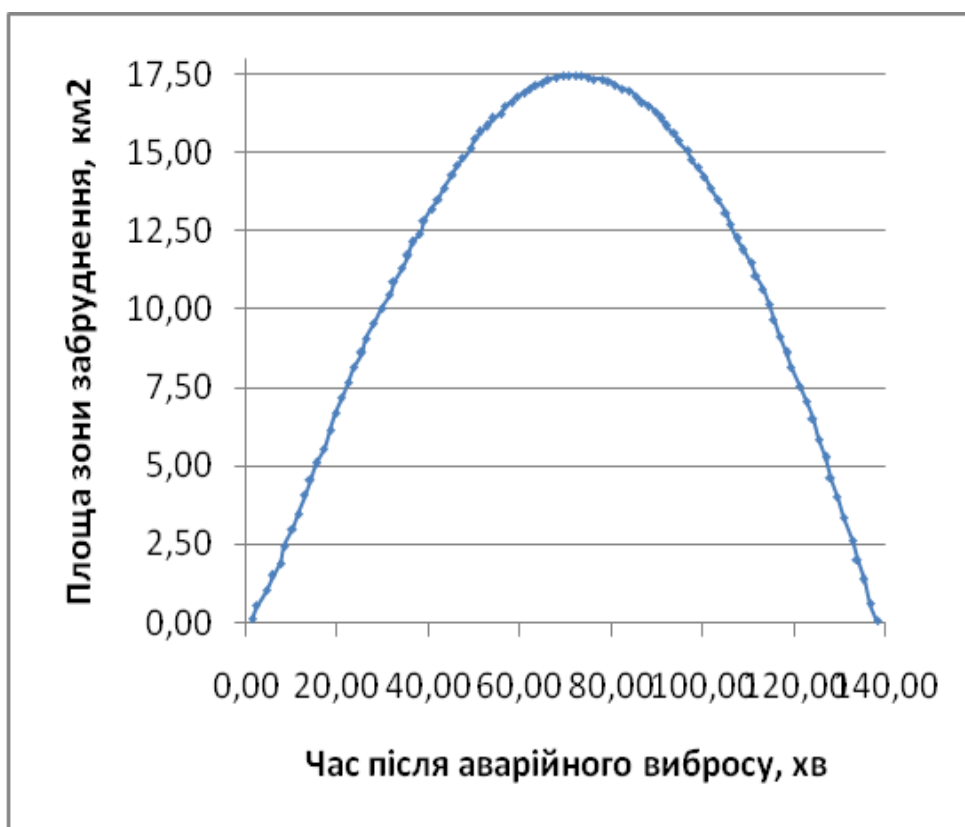


Рис. 3.22 Залежність площі зони забруднення від часу після аварійного викиду при аварії на великому джерелі

Побудована залежність зміни площі зони забруднення в часі після аварійного викиду при аварії на великому джерелі (рис. 3.22). Як видно, максимальна зона забруднення припадає на момент часу після аварії 67 хв. і становить $17,5 \text{ км}^2$. Графічно наведені зони забруднення в результаті аварійного викиду на великому і малому джерелах представлений на рис. 3.23. Для профілю концентрації забруднюючої речовини вздовж напрямку вітру для заданого моменту часу (рис. 3.20) ліва і права межі побудови обчислюються автоматично. Іноді виникає необхідність примусового завдання кордонів для вивчення профілю концентрації на певному інтервалі відстаней від джерела забруднення вздовж напрямку вітру. Для цього використовується спеціальний підрозділ головного меню програмного комплексу TOXI+, виклик на Меню якого, приводить до відображення на екрані.

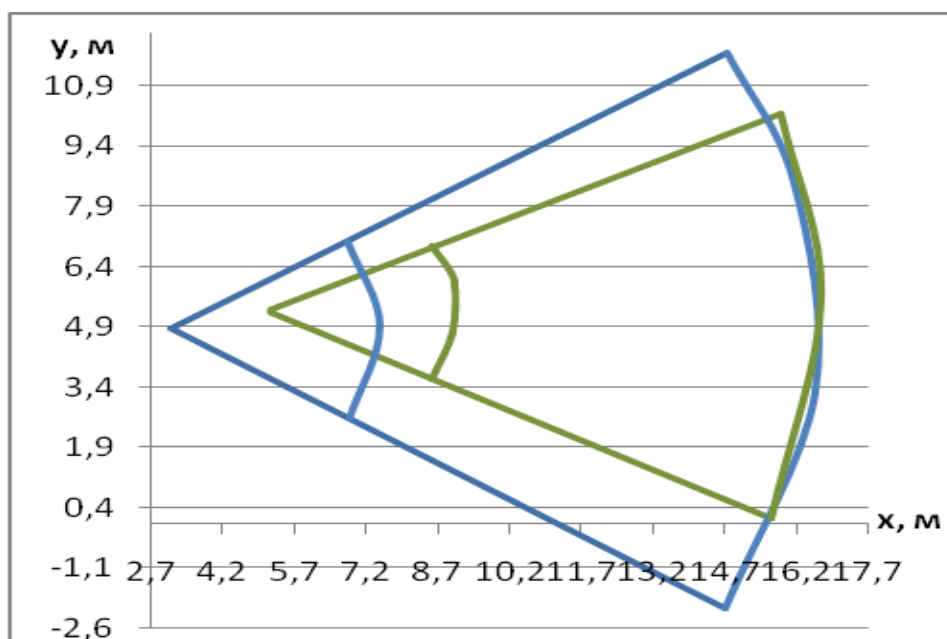


Рисунок 3.23 - Зони забруднення в результаті аварійного викиду від малого (зелений колір) та великого (синій колір) джерел

3.5 Висновки до розділу 3

Виконавши розрахунки та побудувавши графіки, використовуючи результати, які отримано за допомогою програмного комплексу ТОХІ+, можна зробити наступні висновки:

1. координата максимуму концентрації вздовж напрямку вітру не залежить від потужності джерела викиду;
2. значення концентрації забруднюючої компонента в точці з фіксованими просторовими координатами прямо пропорційно потужності джерела викиду;
3. в темний час доби розсіювання шкідливих домішок значно слабше, ніж вдень;
4. площа забруднення в темний час доби менше, ніж вдень, проте значення концентрації шкідливих домішок багаторазово більше (див. рис. 3.12, 3.15);
5. положення зони на координатній площині по відношенню до місця викиду безпосередньо залежить від швидкості вітру;

6. площа і розміри зони сильно залежать від часу, що пройшов після аварії; час зростання і скорочення зони перевищення ГДК обумовлено масою викинутої речовини;

7. площа і геометричні розміри зони також сильно залежать від часу доби, хмарності і швидкості вітру;

8. концентрації хлору, які були заміряні газоаналізатором ДОЗОР-С (в складі якого встановлено сенсор уніфікованої серії КПП ім. Ігоря Сікорського) повністю співпадають з розрахунковими значеннями як за Методикою ОНД-86, так і за ПК ТОХІ+.

Таким чином, найбільшу небезпеку представляють темний час доби, підвищена хмарність і низька швидкість вітру.

З урахуванням того, що всі об'єкти підвищеної екологічної небезпеки одночасно являються й потенційно небезпечними об'єктами, це дозволяє зробити висновок щодо доцільності створення на таких об'єктах інтегрованого автоматичного комплексу, який задовольняє нормативним та законодавчим вимогам стосовно спостереження за їх екологічною та техногенної безпекою. Надалі за текстом дисертаційної роботи буде представлена ілюстрація роботи комплексу програмних засобів для прогнозування наслідків аварійних викидів в атмосферне повітря та ідентифікації їх джерел. Даний програмний комплекс запропоновано використовувати і включити до АСУ ТП (з показниками якістю атмосферного повітря), структура і функціональні можливості якого більш детально будуть розглянуті в розділі 5. Впровадження створеного інтегрального комплексу моніторингу повітряного середовища дозволить суттєво заощадити кошти власникам підприємств, на яких законодавчо покладені обов'язки щодо створення таких систем (комплексів) для забезпечення безпеки життя і здоров'я людей та навколишнього середовища.

РОЗДІЛ 4 СЕНСОРНІ ПРИСТРОЇ - ЕЛЕМЕНТИ ІНТЕГРОВАНОГО КОМПЛЕКСУ ЕКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ [142-151]

В Україні розроблена уніфікована серія газових сенсорів КПП ім. Ігоря Сікорського, на базі якої продовжують створюватися нові сенсорні системи, які розширюють її асортимент. Створювані сенсорні пристрої (чутливі елементи, первинні перетворювачі, мікрогенератори, кулонометричні дозатори, блоки в складі сенсора та мікрогенератора) повинні бути придатними для безперервної роботи на протязі 1÷2 років у повітряному середовищі з відносною вологістю від 10 до 90% (короткочасно при 0÷100% без крапельної конденсації) при температурах від -30 до $+50$ °C та у присутності будь яких парогазових домішок на рівні кількох ГДК. Розроблені сенсори без попередньої підготовки (активації) здатні вимірювати концентрацію газових домішок для хлору (від 5 до 25000 ppm), для сірководню (0-100 ppm) з часом відгуку 90% сигналу менше 10 с або з часом відгуку 95% сигналу менше 15 с. При цьому абсолютно похибка вимірювання має бути не більше +15%. Таким чином, даний розділ дисертаційної роботи присвячено опису розробки та дослідженню хімічних систем по створенню сенсорних пристроїв як складової інтегрального комплексу для визначення концентрації токсичних речовин у повітряному середовищі.

4.1 Дослідження розроблених чутливих елементів для сенсорів

Першочерговою задачею в практичному плані даної роботи стала розробка сенсорів хлору та сірководню для створення системи виявлення аварійних викидів на території промислових підприємств. Система повинна включати розосереджені по всій території як зовні, так і у приміщеннях цехів промислового об'єкта сенсори з межею виявлення хлору в повітрі $100 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$. Також мати вторинну систему збору і обробки інформації. Дослідження показали можливість створення системи для вирішення наданої

задачі по розміщенню та застосуванню сенсорів хлору на основі твердого електроліту.

Комірки чутливих елементів сенсорів були виготовлені за технологією пошарового пресування сумішей компонентів. Шари пресувалися під тиском 40 кПа, при фінішному зусиллі в 360-390 кПа, що перевищує межу текучості титану. Титан є струмопровідною основою чутливого елементу сенсора. Вигляд, виготовлених чутливих елементів сенсора це таблетки діаметром 18 мм та висотою 10-12 мм (рис.4.1); у своєму складі мають індикаторний і допоміжний електроди, розділені шаром твердого електроліту. Для чутливих елементів хлору основним критерієм вибору твердого електроліту прийнята - електропровідність.

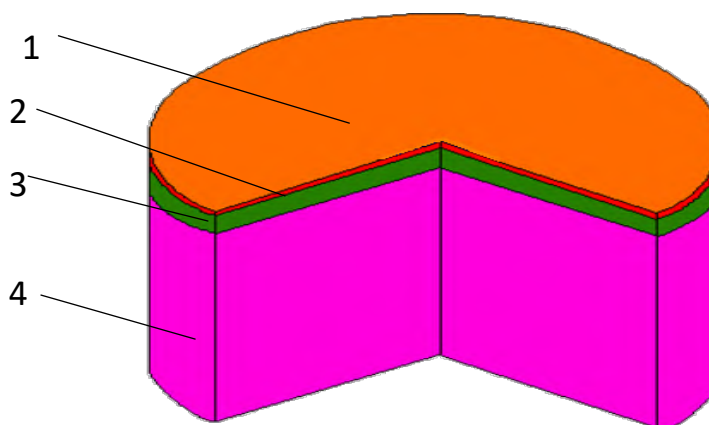


Рис. 4.1 – Схематичний вигляд чутливого елементу сенсора:

1 – індикаторний електрод; 2 – пористий титановий колектор; 3 – сепаратор; 4 – допоміжний електрод

Було проведено дослідження щодо опору таблеток (чутливих елементів) і товщину шару електроліту і виміряно та розраховано значення електропровідності. Як видно (таблиці 4.1), із досліджених електролітів найбільшою електропровідністю наділені гетерополісурмяна (ПСК) та фосфорномолібденова кислоти, проте остання виявилась нестійкою, так при зберіганні в атмосферному повітрі (відбувалося розшарування таблеток).

Таблиця 4.1

Електропровідність твердих електролітів при відносній вологості повітря $70 \pm 5\%$

Найменування електроліту	Опір електроліту, Ом	Електропровідність електроліту, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)]$	376	$3,6 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	65	$2 \cdot 10^{-4}$
H_2WO_4	5600	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)$	261	$6 \cdot 10^{-4}$
KH_2PO_4	520000	$3 \cdot 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$	9	$1,6 \cdot 10^{-4}$

Вибір було зроблено на користь чутливого елемента на основі ($\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$) ($R = 9 \text{ Ом}$ і $\kappa = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) (див. розділ 3). Практика показала, що в атмосферному повітрі виникає періодична зміна відносної вологості до точки роси. Проведені багаторазові циклування від відносної вологості від 70% до 100% і навпаки, показали, що перебування чутливих елементів в атмосферному повітрі міста Києва протягом 3-х років не призводить до значних змін їх опору. Добові коливання відносної вологості атмосферного повітря (20-100%) не призводять до суттєвої зміни опору таблеток сенсорів. В якості електродних матеріалів для чутливого елемента були обрані порошки титану, активовані оксидами кобальту, олова, сурми та їх композицій з додаванням диоксиду титану. Останній є типовим представником напівпровідників n-типу, із широкою забороненою зоною, яка перешкоджає перетіканню анодних струмів на поверхні металевого титану. Модифікування електродів каталітично активними домішками, наприклад, диоксидом титану, підвищує їх корозійну стійкість, сприяє розвитку питомої поверхні каталізаторів та впливає на перенапруження електродних процесів.

На базі фундаментальних і прикладних робіт, які були виконані в КПІ ім. Ігоря Сікорського, створені чутливі елементи з подальшим апгрейдом у первинні перетворювачі та твердотільні сенсори хлору та сірководню амперометричного типу. На базі зразка ПСК на основі попередніх досліджень були виготовлені чутливі елементи двоелектродного сенсора хлору та триелектродного сенсора сірководню, які схематично зображенні на рис. 4.2.

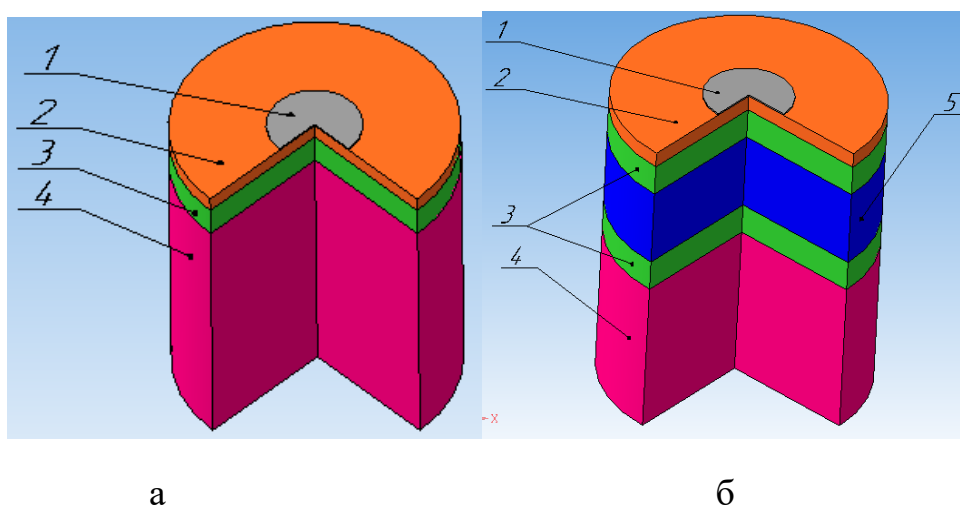


Рис. 4.2 - Схематичне зображення чутливих елементів хлору (а) та сірководню (б): 1 – робочий електрод; 2 – пористий колектор; 3 – сепаратор; 4 – допоміжний електрод; 5 – електрод порівняння

Фото чутливих елементів та сенсорів Cl_2 та H_2S наведені на рис. 4.3-4.5.



Рис. 4.3 - Фото чутливих елементів сенсорів Cl_2 та H_2S

Сенсор це (рис. 4.4 та 4.5) - чутливий елемент, встановлений у фіксуючі прокладки зі струмовідводами з титану, що виведені на штекери, у якому дифузійне вікно закрито титановою сіткою з 50% перфорацією. При цьому між захисною сіткою та чутливим елементом вмонтовано діафрагму, яка виконує функції основної частини дифузійного опору сенсора (за допомогою якого обирається діапазон вимірювання концентрації) та попереджає потрапляння механічних домішок. Так, кріплення чутливого елемента в корпус з діелектрика здійснюється за допомогою профільного диска, герметизуючої прокладки, контактної площадки та стопорного кільця.



Рис. 4.4 Фото сенсорів хлору



Рис. 4.5 Фото сенсорів H_2S

Дослідження чутливих елементів сенсорів проводилися за умовами: за температури $20 \pm 1^\circ\text{C}$, атмосферному тиску 745 ± 10 мм рт ст і витраті газової суміші $0,020 \pm 0,0004$ м³·год⁻¹, схема наведена на рис. 4.6.

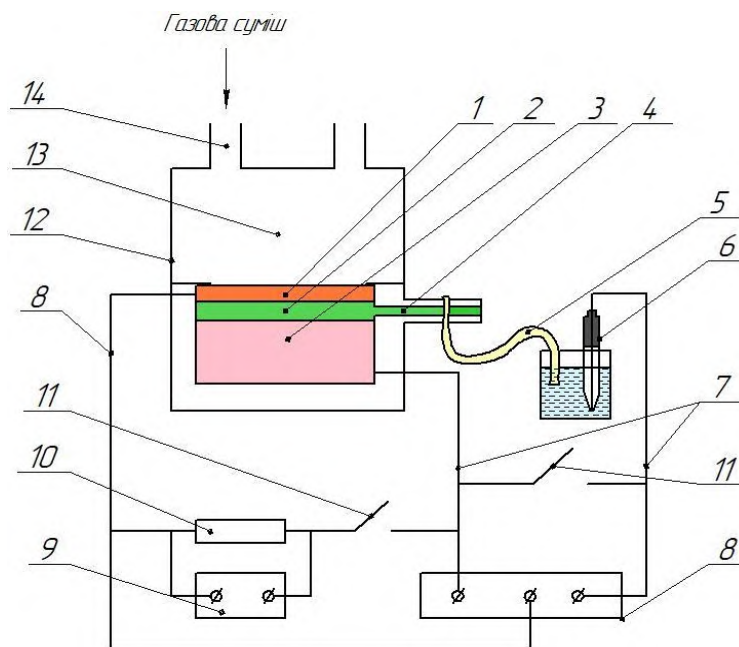


Рис. 4.6 Схема установки:

1 – індикаторний електрод; 2 – твердий електроліт; 3 – допоміжний електрод; 4 – штабик; 5 – іонний місток; 6 – електрод порівняння; 7 – струмопідводи; 8 – потенціостат; 9 – самописець; 10 – резистор; 11 – електричний ключ; 12 – корпус; 13 – адаптер камери для подачі повітряно-газової суміші; 14 – штуцер входу/виходу газової суміші.

Лабораторні та напівпромислові дослідження сенсорів проводились впродовж 3 років та показали, що в межах встановленого робочого ресурсу (3-5 мА·год) не відбуваються значні зміни метрологічних характеристик. Розроблені сенсори можна експлуатувати як в дифузійному режимі, так і з примусовою подачею газової суміші. На основі вищепри описаного чутливого елемента сенсора, було розроблено первинний перетворювач для визначення концентрацій хлору у повітряному середовищі (рис. 4.7).

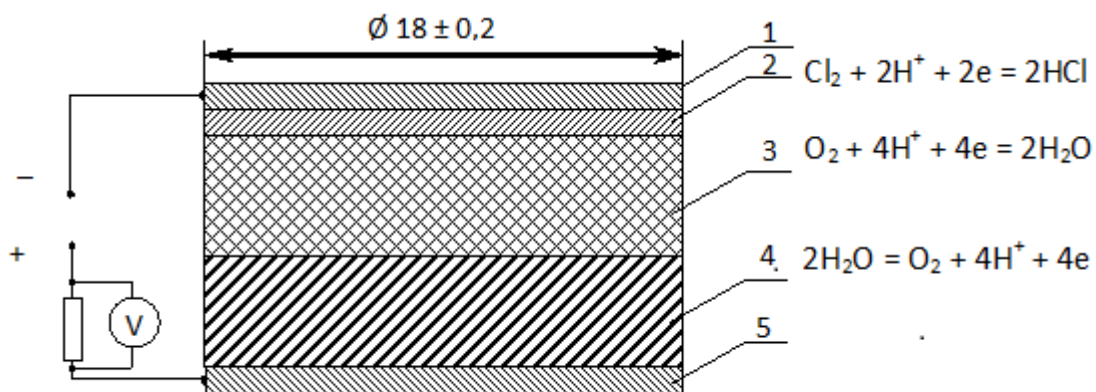


Рис. 4.7 Схема первинного перетворювача хлору:

1 – дифузійний опір та струмовідвід; 2 – індикаторний електрод; 3 – твердий електроліт; 4 – допоміжний електрод; 5 – струмовідвід; 6 – джерело постійного струму; 7 – резистор; 8 – мілівольтметр

Так, статистичні характеристики апроксимовані лінійними функціями: для сенсора з дифузійним опором:

$$I = 1,02 \cdot [Cl_2]$$

і для сенсора без дифузійного опору:

$$I = 2,38 \cdot [Cl_2]$$

Основна відносна похибка δ визначається слідуючою залежністю

$$\delta = \frac{I - I_p}{I_p} \cdot 100 \%,$$

де I_p – розраховане значення вихідного сигнал, а I – експериментально знайдена величина. Із результатів вимірювань видно, що наприклад, при $[Cl_2] = 5 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$, I для цих двох сенсорів відповідали 0,4 та 0,9 мкА. Тобто, для цих вимірів величина δ складає відповідно 22 і 24%. При цьому зі збільшенням $[Cl_2]$ δ знижується.

Так, використання в якості електродних матеріалів на основі титану та активованому титані і запропонованої структури комірки дозволяють виконувати мініатюрні сенсори зі стабільною межею поділу електроліт-

електрод, надійними електричними контактами і постійним значенням дифузійного опору. Треба звернути увагу, що використання запропонованих каталітично активних матеріалів дозволяє на один-два порядки знизити витрату дорогоцінних металів, або взагалі їх не використовувати, а також підвищити технологічність виробництва сенсорів. На основі ретельно проведених досліджень було створено двоелектродний сенсор хлору для різних діапазонів концентрацій від 0-5 ppm та до 1000 ppm, а також це дозволяє проводити вимірювання в області десятих часток ГДК хлору в робочій зоні промислових підприємств. Запропонована структура сенсору захищена патентом України [150].

А для сенсорів сірководню [151] були виготовлені триелектродні чутливі елементи, у яких робочі електроди включали 0,2 г порошку титану, активованого платиною або мангану, напресованого на шар титану (0,2 г). При цьому допоміжний електрод містив суміш 6,5 г порошку титану, 0,4 г диоксиду мангану марки ЕДМ-2 і 0,1 г силікагелю. На далі електроди розділялись гідрофільним сепаратором, що складався із суміші порошків 0,1 г силікагелю й 0,2 г фторопласту. Схема цієї комірки приведена на рис.4.26. Після просочування чутливих елементів сенсору сірководню в 5 m розчином HClO_4 монтували в корпуси уніфікованої серії електрохімічних газових сенсорів, які розроблені на кафедрі ТЕХВ КПІ ім. Ігоря Сікорського. На рис. 4.8 та 4.9 відображена зміна вихідних сигналів сенсорів із Ti/Pt – та Ti/MnO_2 – електродами у часі при подачі на них 10 ppm H_2S . Отримані результати свідчать, що комірка (Ti/Pt –електродом) із часом змінює вихідні характеристики, вже на п'яту добу різко погіршується швидкодія (майже у 10 разів) та на 30% зменшується вихідний струмів сигнал. Така поведінка сенсора пов'язана зі збільшенням долі поверхневих фазових оксидів платини та зі меншенням на поверхні робочого електрода частки активного адсорбованого оксисену. У сенсора з Ti/MnO_2 електродом протягом 20 діб характер вихідних струмових сигналів практично не змінювався. Тому вибір припав на Ti/MnO_2 електрод, на рис. 4.10 приведена зміна вихідних сигналів

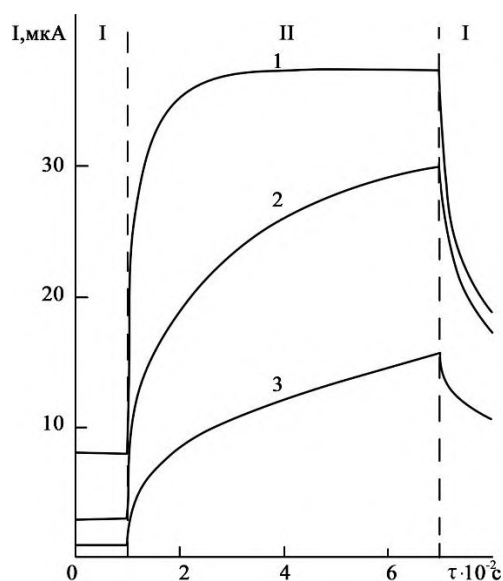


Рис. 4.8 Зміна вихідного сигналу сенсора із Ti/Pt-електроду в часі при випробуванні через 1 (1), 5 (2) та 20 (3) діб після виготовлення. Зона: I – повітря; II – 10 ppm H_2S .

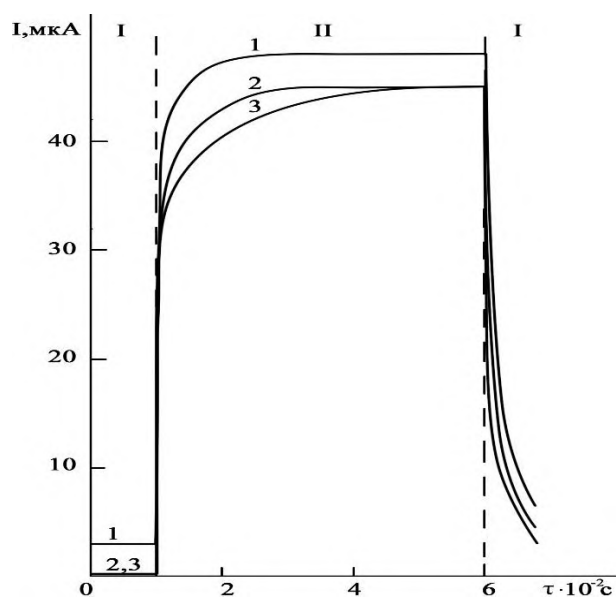


Рис. 4.9 Зміна вихідного сигналу сенсора із Ti/MnO₂ електроду в часі при випробуванні через 1 (1), 5 (2) та 20 (3) діб після виготовлення. Зона: I – повітря; II – 10 ppm H_2S

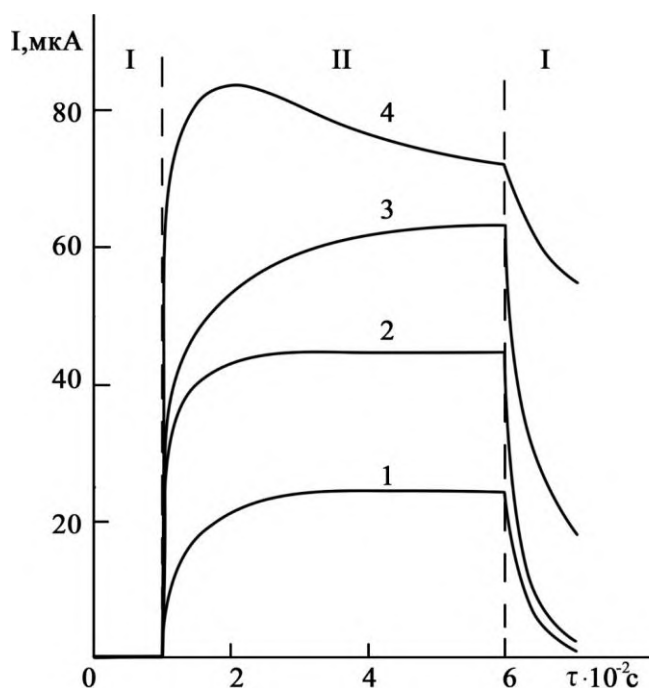


Рис. 4.10 - Зміна вихідного сигналу сенсора із Ti/MnO_2 -електродом в часі при концентрації сірководню, ppm: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 22; 4 – 36. Зона: I – повітря; II – 10 ppm H_2S

у часі при подачі на сенсор повітря із різним вмістом сірководню. Вихідний сигнал сенсора можна регулювати дифузійним опором у вигляді каліброваного каналу, який обирають з урахуванням діапазону концентрації сірководню. Допоміжний електрод є витратним і його робочий ресурс складає 0,6 А·год, тому генерація таких високих струмових сигналів при експлуатації недоцільна. На основі проведених досліджень використано сенсор сірководню, визначені його метрологічні характеристики та проведені лабораторні випробування партії сенсорів у кількості 20 одиниць. На рис. 4.5 представлено фото сенсорів сірководню. При цьому, у дифузійне вікно сенсора встановлена захисна сітка, діафрагма 50% пористістю, фторопластовий диск із 12 каналами діаметром 1 мм.

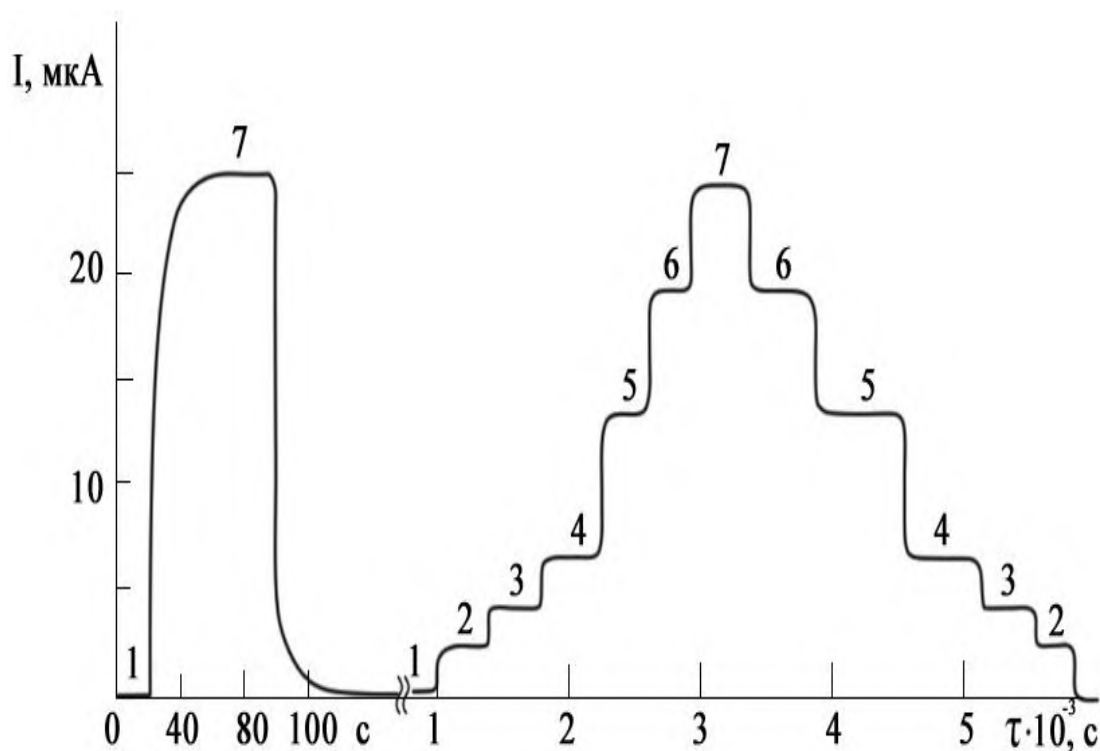


Рис. 4.11 Зміна вихідного сигналу сенсора у часі при подачі суміші повітря та сірководню, P_{H_2S} , ppm: 1 – повітря; 2 – 1,2; 3 – 3,2; 4 – 5,0; 5 – 10; 6 – 15; 7 – 20.

Визначено значення фоновому струму для партії з 20 сенсорів, що не перевищує $0,5 \pm 0,1$ мкА. Середні значення робочих характеристик для партії сенсорів наведені на рис. 4.11 та 4.12. При використанні дифузійного опору, нормування вихідного сигналу складає $1,2 \pm 0,2$ мкА/ppm. Так, при робочому ресурсі сенсора сірководню 0,6 Агод, тривалість безперервної роботи сенсора складає 5 років, номінальний час встановлення відгуку не перевищував 60, відтворюваність вимірів для цієї партії сенсорів складає $\pm 10\%$.

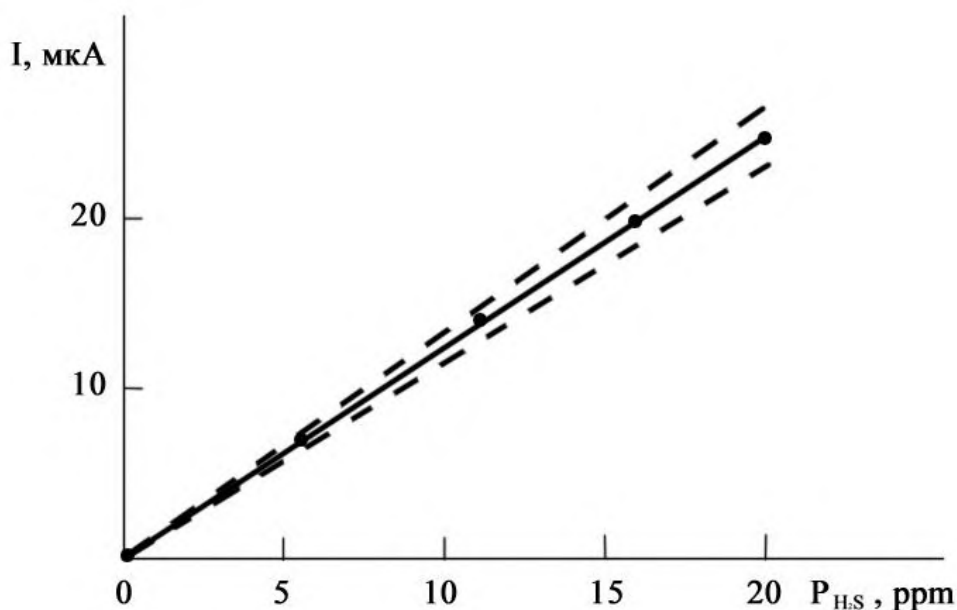


Рис. 4.12 Залежність сигналу серії з 20 сенсорів від концентрації сірководню

Зі збільшенням відносної вологості до 90% призводило до короткочасного зростання фоновому струму до 1 мкА. Визначено, що вплив температури на струмові сигнали має температурний коефіцієнт дифузії сірководню у газовій фазі, тобто не буде перевищувати 0,5% на 1 °С. Для визначення селективності були проведені випробування, у яких вимірювали вихідні сигнали сенсорів у повітрі, що містить задану концентрацію газу-домішки. Такі гази, як H_2 , CO , карбонільні сполуки, при концентраціях порядку 500 ppm на вихідні сигнали сенсорів не впливають. Досліджено, що сенсор сірководню можна експлуатувати як в дифузійному режимі, так і з примусовою подачею газової суміші.

4.2 Мікрогенератор хлору

Зразки імпульсних мікрогенераторів хлору були виготовлені за такою ж методикою, що і сенсори, у вигляді таблеток діаметром 18 і товщиною 5 мм послідовним пресуванням шарів порошкових сумішей, які відповідають електродам, струмопідводам, електроліту й сепаратору у матриці з порошку титану марки ПТЕМ, активованого 3% RuO_2 і 97% TiO_2 (мольні), суміші

порошків хлориду срібла, аеросилу й фторопласта ФТ-4. При подальшому було здійснювалося вакуумне просочення комірки мікрогенератора 30%-ним розчином хлориду літію. Порошок титану, активований 3% диоксида рутенію - пористим анодом. Відомо, що зі збільшенням частки диоксида рутенію перенапряга кисню знижується [71]. Тому 3% забезпечує максимально можливий вихід за струмом хлору. Досліди показали, що пориста структура анода товщиною близько 0,2 мм забезпечувала швидку евакуацію хлору з електроліту в газову фазу (рис. 4.13). З огляду на необхідність створення мініатюрного пристрою мікрогенаратора, представляється можливим попередити вплив катодних процесів на вихід за струмом хлору шляхом використання катодних реакцій, що перебігають без утворення гідроксильних іонів. Використання та застосування хлоридів міді супроводжується утворенням одновалентної міді, що при окисленні на аноді буде знижувати вихід за струмом хлору. З інших можливих хлоридів металів доцільним представляється використання хлоридів срібла й свинцю. Із причин, викладених нижче, перевага віддана хлориду срібла. На катоді, виконаному з порошку титану, може перебігати реакція



з генерацією іонів хлору або реакція розряду води

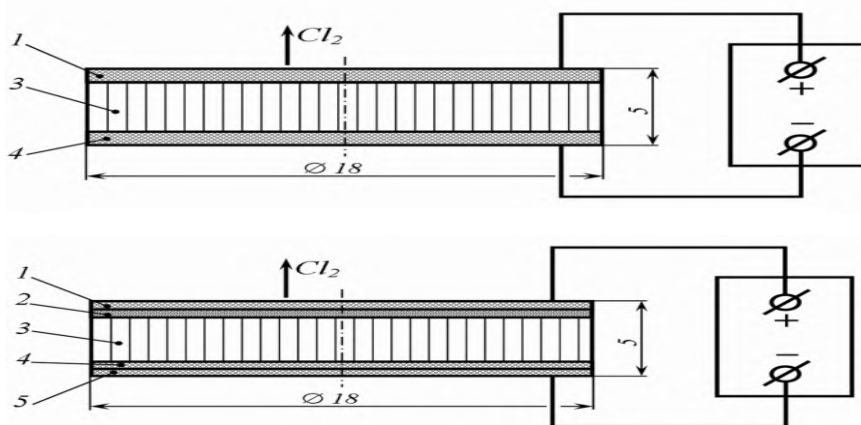
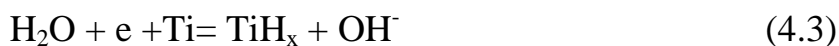


Рис.4.13– Схема мікрогенератора хлору:

1 – анод (робочий електрод); 2 – діафрагма; 3 – твердий електроліт; 4 – катод (допоміжний електрод); 5 – струмовідвід. Варіант а) без та б) з сепаратором між електролітом

Стандартні потенціали реакцій (4.1) і (4.2) відповідають в діапазоні 0,22 і -0,83 В відповідно, тобто катодний процес повинен відбуватися переважно за реакції (4.1). Однак потенціал реакції (4.2) може істотно зміщуватись в позитивну сторону при низьких концентраціях гідроксид-іонів за рахунок утворення гідриду титану за реакцією



або кисневої деполяризації



Треба звернути увагу, що розвиток реакцій (4.2-4.4) супроводжується підключенням електроліту, міграцією й дифузиею гідроксильних іонів до анода й зниження виходу за струмом хлору. На відміну від реакції (4.1) електродні процеси (4.2) - 4.4) перебігають з істотною перенапругою, тому важливий вибір умов, що знижують дифузійний опір реакції (4.1). До складу електроліту було додано порошок хлориду срібла з добавками аеросилу для надання гідрофільних властивостей і порошку фторопласту в якості в'язучого. При цьому на аноді повинна була розвиватися електродна реакція



Хлор, що утвориться, буде десорбуватися в газову фазу, витратитися на підкислення електроліту в результаті реакції гідролізу



а також дифундувати в катодний простір і відновлюватися за реакцією



Досліджено підкислення розчину за рахунок гідролізу хлору можливо до рН 3 при насиченні приелектродного шару хлориду літію хлором і приблизно до рН 4 при вмісті хлору в розчині менш 10 моль/л. Попереднім підкисленням розчину хлориду літію до рН 3 можна виключити перебіг реакції (4.6). Що стосується реакції (4.7), то швидкість її можна знизити збільшенням дифузійного опору й зменшенням концентрації розчиненого хлору в електроліті в анодному просторі. Таким чином, у розглянутій конструкції мікрогенератора можна чекати незначного зниження виходу за струмом при досить високому дифузійному опорі діафрагми, роль якої виконує шар суміші хлориду срібла, фторопласта й аеросилу. Так, реальне зниження виходу за струмом хлору при досить високій концентрації його іонів в анодному просторі може відбуватися в процесі утворення гідроксильних іонів за реакціями (4.2) - (4.4). Тому було необхідно вибрати умови виготовлення й експлуатації мікрогенератора, що забезпечують перебіг катодного процесу за реакцією (4.1). Використання в якості аноду порошку титану, активованого сумішшю диоксидів рутенію 3% і титану 97%, значно забезпечувало селективність хлорної реакції (4.5) без помітного перебігу розряду кисню за реакцією



Помітний перебіг струму спостерігався при потенціалі на катоді 0,2 В, що явно відповідало електродній реакції (4.1). Як показує, що нахил катодної ПК при силі струму 0–10 мА складав близько 0,16 В, що відповідає дифузійному опорі електродної реакції. На анодній ПК помітний перебіг струму спостерігався при $E > 1,4$ В, причому нахил у зазначеному діапазоні сили струму складає 0,3 В. Згідно літературним даним зсув потенціалу в позитивну сторону, що спостерігався зумовлений головним чином значним опором між активним шаром і основою анода з титану й у меншому ступені – збільшенням перенапруги виділення хлору на аноді. Очікується, що при напрузі на клеммах мікрогенератора 1,2 В повинен починатися процес

виділення хлору. Фонове значення струму при більш низькій напрузі становило близько $1 \cdot 10^{-2}$ мА. У наступній серії досліджували зміну напруги на клеммах мікрогенератора у часі при стабілізованій силі струму 4 мА, що відповідає швидкості генерації хлору $1,4 \cdot 10^{-3}$ мг/с при загальній його закладці в мікрогенераторі у вигляді хлориду срібла 125 мг. При випробуванні 10 зразків мікрогенераторів показали, що через 5 – 8 годин безперервної роботи відбувається раптове падіння напруги на клеммах з одночасним припиненням виділення хлору. Оскільки закладка хлориду срібла була достатня для безперервної експлуатації мікрогенератора протягом 24 годин, то ефект, що спостерігався не міг бути викликаний вичерпанням хлору. Більше того, треба відмітити, що після перерви в роботі протягом декількох годин мікрогенератор можна було якийсь час повторно експлуатувати в заданому режимі. Аналіз літературних даних по кінетиці відновлення хлориду срібла із твердої фази показує, що в цьому процесі відбувається утворення дендритів срібла. Так, ступінь відновлення хлориду срібла визначається рівнянням для твердофазних реакцій, причому стадією, що лімітує, є процес кристалізації срібла. Поширення фронту реакції росту осадів металевого срібла і їхня морфологія визначаються потенціалом катода, величиною струму й іншими факторами. Це дозволяє прийти до висновку, що причиною появи коротких замикань в мікрогенераторі є утворення безперервного кластера із кристалів срібла між катодом і анодом. Так, залежно від електричного опору цих кластерів може відбуватися частковий витік струму по них з відповідним зниженням швидкості виділення хлору або коротке замикання зі зниженням падіння напруги на клеммах мікрогенератора нижче напруги розкладання електроліту. З урахуванням специфіки кінетики відновлення хлориду срібла в конструкцію між анодом і електролітом, що містить хлорид срібла, введена діафрагма (рис.4.8 б). Діафрагма являє собою суміш порошків фторопласту й аеросилу або силікагелю. Аеросил або силікагель виконує функцію гідрофілізуючої добавки. Оскільки добуток розчинності хлориду срібла низький, то його концентрація в рідкій фазі

діафрагми буде мізерною й утворення дендритів або порошку срібла в діафрагмі повинне бути виключене. Наступні випробування повністю підтвердили ці міркування. Для вибору оптимального співвідношення компонентів в окремих шарах мікрогенератора була проведена серія дослідів, у яких досліджували вплив добавок фторопласта, силікагелю й аеросилу на об'ємний вміст розчину хлориду літію. Після приготування зразків пресуванням було здійснено їхнє вакуумне просочення розчином хлориду літію. По збільшенню маси зразків визначали об'ємний вміст розчину. Встановлено, що зі збільшенням вмісту фторопласта в порошку титану його вологовміст знижується. Так, добавки аеросилу збільшували вологовміст зразків у більшій мірі, чим добавки силікагелю. Додатковими дослідями було встановлено, що при тривалій витримці (140 год) зразків над 64%-ною сірчаною кислотою, що відповідає відносній вологості повітря 10% при кімнатній температурі, вологовміст зразків знижувався, але електропровідність їх зберігалася досить високою. Оскільки у хлорида свинцю досить висока розчинність, то утворення металевого туману може відбуватися й у діафрагмі. Із цієї причини хлорид свинцю для створення мікрогенератора не був використований. У процесі дослідження останнього варіанта мікрогенератора було встановлено, що зі збільшенням сили струму на аноді зростає об'єм розчину хлориду літію, що витісняється з об'єму пористої структури. Додатковими дослідженнями було встановлено, що цей ефект пов'язаний з явищем електроосмосу розчину хлориду літію – руху розчину хлориду літію щодо зарядженої поверхні аеросилу або силікагелю. Ресурс роботи мікрогенератора хлору визначався за кількістю пропущеної електрики при постійній силі струму. За результатами випробувань одного зі зразків мікрогенератору показано, що до повного розкладання хлориду срібла (24 годин), мікрогенератор працював при напрузі близько 1,8 В при виході за струмом хлору 100%, у наступні 11 годин мікрогенератор працював з напругою, що збільшувалася в часі, з виходом за струмом, що наближався до 100%. Таким чином, першою ознакою вичерпання ресурсу

мікрогенератора за хлором є швидке зростання в часі робочої напруги – від початкового 1,7-1,8 до 4 і далі до десятків В. Так, динамічні характеристики (рис. 4.14) й вихід за струмом хлору досліджували шляхом порівняння зміни суміші з вихідних сигналів сенсора хлору у часі при подачі на нього хлор-повітряної суміші з мікрогенератора та кулонометричного генератора хлору (див. розділ 3). При попереднім проробленням генератора хлору при заданій силі струму й подачі 20 л/год повітря встановлювали певну концентрацію хлору в повітрі.

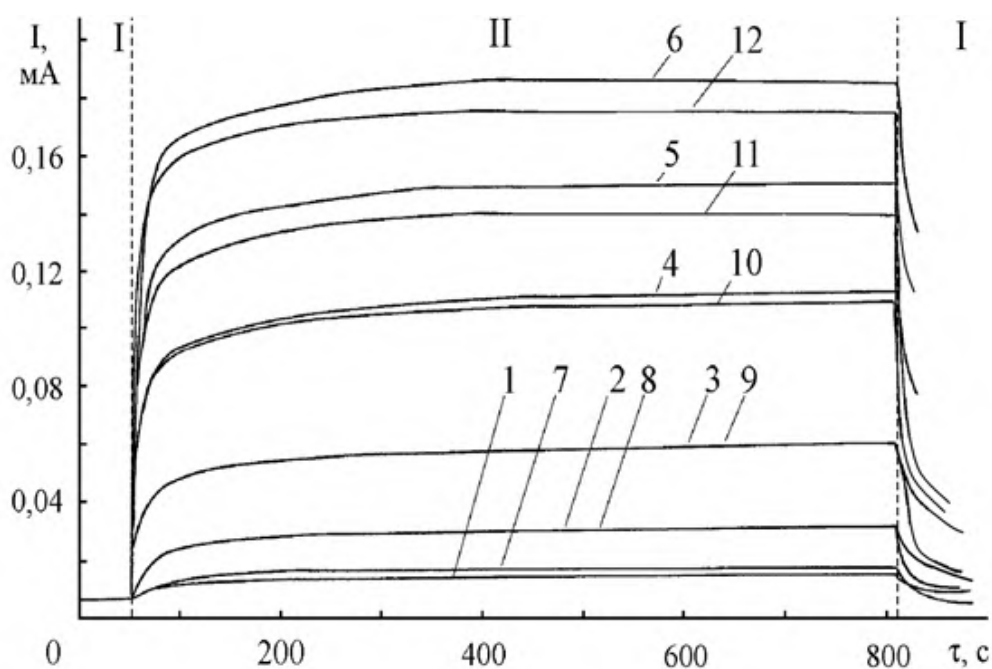


Рис. 4.14 Зміна сигналу сенсора у часі при подачі хлору у потоці повітря 20 л/год від стаціонарного кулонометричного дозатора (1-6) та і створеного мікрогенератора з сепаратором (7-12). Зона I – повітря; II – хлорповітряна суміш

Потік повітря із заданим вмістом хлору направлявся на сенсор - у цьому випадку на діаграмній стрічці початкова ділянка кривої вихідний сигнал – час характеризує швидкодію чутливого елемента, а стає значення вихідного

сигналу відповідає концентрації хлору в повітрі. Аналіз вищевикладених досліджень дозволив зробити висновок, що мікрогенератор має високі динамічні характеристики. При силі струму 0,25 мА, що відповідає концентрації хлору в повітрі 16,5 мг/м³, вихід за струмом на мікрогенераторі вище, ніж на кулонометричному генераторі хлору. У цій області струмових навантажень генератор хлору має вихід за струмом нижче 100%. Якщо прийняти вихід за струмом для мікрогенератора при 0,25 мА рівним 100%, то для кулонометричного генератора хлору, судячи з отриманих даних, він складає 83%. При середньому значенні виходу за струмом для трьох різних зразків мікрогенераторі в 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 і 4,0 мА відповідно склали 120; 100; 100; 96; 93 і 94%. Випробування за різних температур були проведені на

Таблиця 4.2

Залежність вихідного сигналу сенсора й відповідної йому концентрації хлору в повітрі мікрогенератора $I_{\text{МГ}} = 1$ мА від температури

Температура °C	-22	-15	-1	+1	+5	+8	+14	+25	+30	+38	+40	+51
Вихідний сигнал сенсора, мкА	33	32	32	32	32	32	32	31	31	31	31	30
Концентрація хлору, мг/м ³	70	68	68	68	68	68	68	66	66	66	66	64

установці, генератор якої розміщували у термокамері (холодильній або нагрівальній), додаючи також теплообмінник і бризкоуловлювач. Випробування були проведені при силі струму на мікрогенераторі в 1 мА й швидкості подачі повітря 20 л/год, що відповідало концентрації хлору в повітрі при 100% виході за струмом 66 мг/м³. Вихідний сигнал чутливого

елемента в області плато відповідав 0,031 мА. Результати вимірів вихідного сигналу чутливого елемента розраховані по ньому концентрації хлору при різних температурних випробуваннях МГ представлені в таблиці 4.2. Як видно з таблиці 4.2, похибка мікрогенератора хлору в температурному діапазоні -22 – +51°C не перевищує 6%.

4.3 Мікрогенератор сірководню

В роботі досліджено мікрогенератор сірководню (МГС), який в своєму складі містить пористий анод з активованого диоксидом рутенію порошку титану, гідрофілізований шар (суміш порошків титану і силікагелю), що містить запас електроліту і слугує демпфером при зміні об'єму електроліту через коливання відносної вологості оточуючого газового середовища в межах 35...95%, та діафрагму (суміш порошків фторопласту і силікагелю). Досліджено, що в процесі експлуатації на аноді відбувається розклад води з виділенням кисню, що видаляється в атмосферу. Вода поступає на анод із гідрофілізованого шару, а також поповнюється за рахунок поглинання з атмосфери. Останній процес, є уповільненим і може розглядатися в якості джерела поповнення води при зберіганні комірки мікрогенератора. Так, через це закладка кислоти повинна забезпечувати потребу в воді виходячи з найдовшого циклу роботи мікрогенератора. Якщо виходити зі збільшення концентрація кислоти в процесі експлуатації з 50 до 60%, то на 1 г електроліту витрачається 0,17 г води. Тому, закладка сульфід аргентуму на 1 г кислоти при цьому складає: $\frac{0,17 \cdot 248}{18} = 2,3$ г, де 248 і 18 відповідно молярна маса сульфід аргентуму і води. Катод для електрохімічної генерації сірководню було виконано з суміші порошку з електронною провідністю, сульфід аргентуму та гідрофілізатора, який інколи поєднувався з пористим струмопровідом, що розташовувався під катодом з боку діафрагми, що розділяє катод і анод або над катодом. Сульфідвмісний шар повинен мати достатній об'єм пор, заповнених електролітом.

Одним із важливих параметрів МГС є робоча напруга, при її паданні в діафрагмі (при перевищенні 1В) виникає електрофоретичний ефект, що супроводжується переносом електроліту з катодного в анодний простір. Динамічні характеристики МГС (рис.4.15) за інших рівних умов визначалися товщиною катоду і його пористістю. При постійній швидкості генерації сірководню зі зменшенням пористості шару збільшується градієнт концентрації сірководню в сульфідвмісному шарі електроліту. Це явище небажане через збільшення швидкості виділення водню, що призводить до зміщення потенціалу катода у від'ємну сторону, тому слід віддати перевагу сульфід аргентуму.

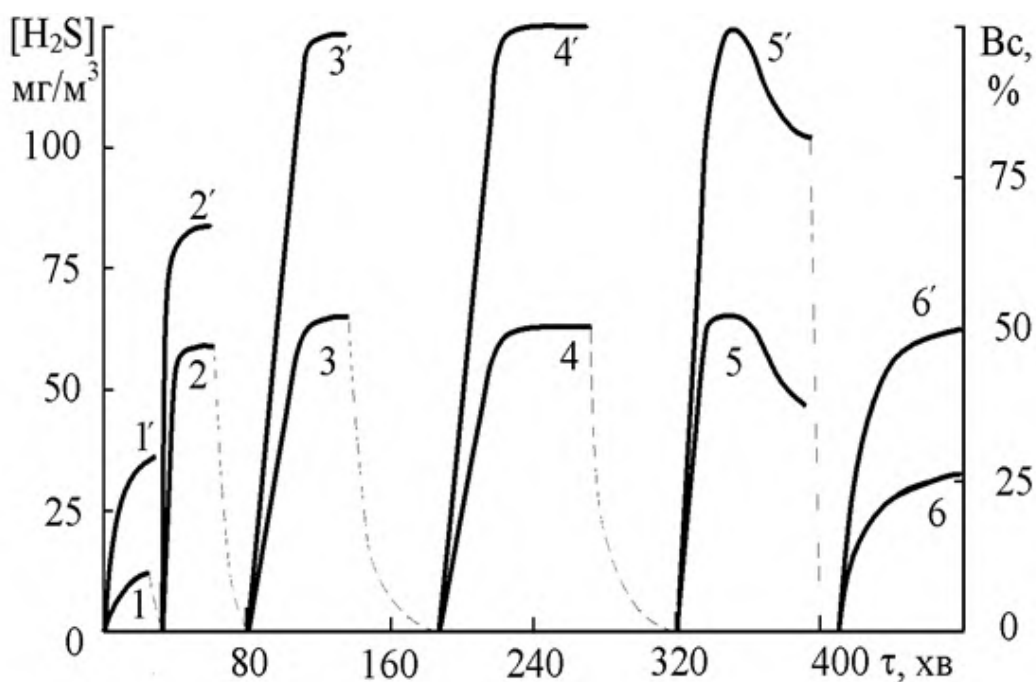


Рис. 4.15 Зміна концентрації сірководню (криві 1 – 6) і виходу за струмом (криві 1' – 6') в часі

Сила струму, мА: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4, 6 – 10; 5 – 30. Витрати повітря, л/год: 1, 2 – 26; 3 – 53; 4-6 – 114.

Шар повинен бути спресований із зусиллям, достатнім для забезпечення рівномірного розподілу струму за всім об'ємом сульфиду аргентуму. Потому

виготовлено і випробувано лабораторна серія МГС, де анод комірок має в своєму складі 0,6 г порошку титану, активованого диоксидом рутенію ($75\text{мг RuO}_2/\text{г Ti}$), сепаратор із ФТ-4 та силікагелю,. Комірки МГС просочували фосфатною кислотою.

Вихід мікрогенератору на розрахункове значення концентрації сірководню при силі струму 10, 20 і 30 мА склав 7...10 хв (рис. 4.16). Так, при вказаних значеннях сили струму робота комірки вирізняється високою стабільністю показників. Після вичерпання до 80% ресурсу МГС при струмі 30 мА (рис. 4.16 крива 5) починалось зниження вмісту сірководню у повітрі. Так, при наступному зниженні сили струму до 10 мА також не забезпечило вихід на розрахункову концентрації сірководню (рис. 4.16 крива 6). Таким чином, ресурс МГС визначається закладкою сульфїду аргентуму та складає 80% від розрахункового значення.

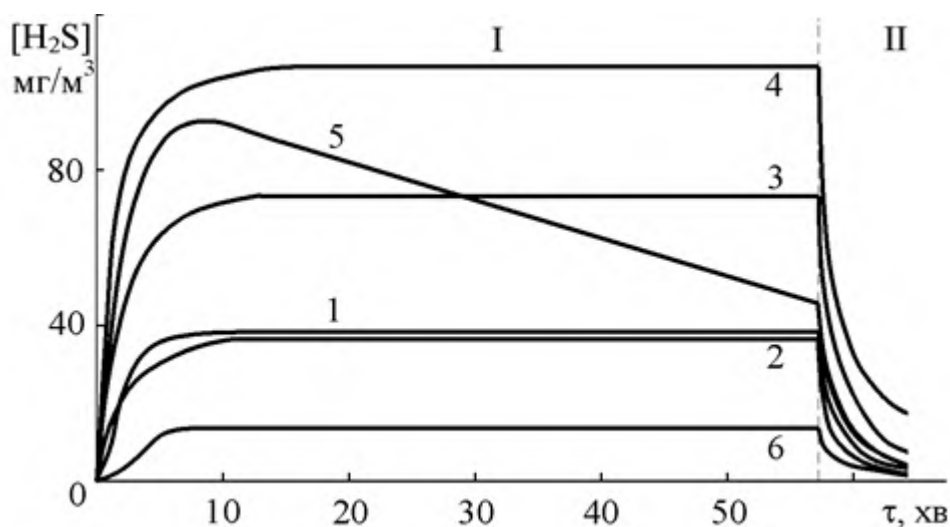


Рис. 4.16 Зміна концентрації сірководню в часі при витраті повітря $163 \text{ дм}^3/\text{год}$: I – зона генерації сірководню, II – зона продувки системи. Сила струму, мА: 1, 2, 6 – 10; 3 – 20; 4, 5 – 30.

Визначено оптимальний склад МГС, а саме, в якості аноду - титан, активований диоксидом рутенію (75мг RuO_2 на 1 г титану порошку) та газогенеруючий електрод (катод) зі Ag_2S . Всі результати надалі наведено для МГС оптимізованого складу. Проведено дослідження впливу

газодинамічного режиму та витрати газу-носія на метрологічні характеристики роботи МГС.

4.4. Блок-модуль у складі чутливого елемента сенсора та комірки мікрогенератора

Досліджено мікрогенератори, в яких протягом тривалого періоду безперервної роботи в широкому діапазоні струмових навантажень генерується хлор зі 100% виходом за струмом та сірководень 90-99,6%. Розроблені МГХ та МГС працездатні при будь-якій просторовій орієнтації. При виготовленні комірок мікрогенераторів була застосована технологія, що була задіяна при виготовленні сенсорів (чутливих елементів). Тобто, як чутливий елемент, так і елемент МГХ та МГС являють собою пресовані циліндричні комірки одного типорозміру ($\varnothing 18$ мм, $h=10-12$ мм) та маси (до 50 г), але з енергетичної точки зору ці об'єкти є принципово різними хімічними системами: чутливий елемент сенсора - хімічне джерело струму, а мікрогенератор - електролізером. При цьому, і сенсор (чутливий елемент), і мікрогенератор монтуються в декількох комбінаціях (планарного та тандемного) розміщення та складають блок-модулі (рис. 4.18- 4.19).

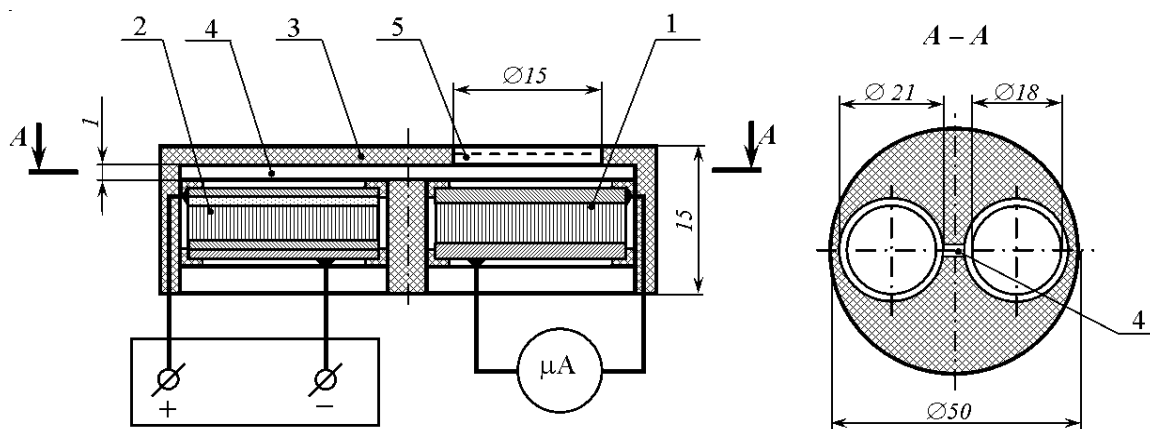


Рис. 4.18 Схема електрохімічного блок-модуля з планарним паралельним розміщенням чутливого елемента двоелектродного сенсора хлору та комірки мікрогенератора: 1 – чутливий елемент сенсора; 2 – комірка мікрогенератора хлору; 3 – корпус; 4 – газовий зазор; 5 – дифузійне вікно

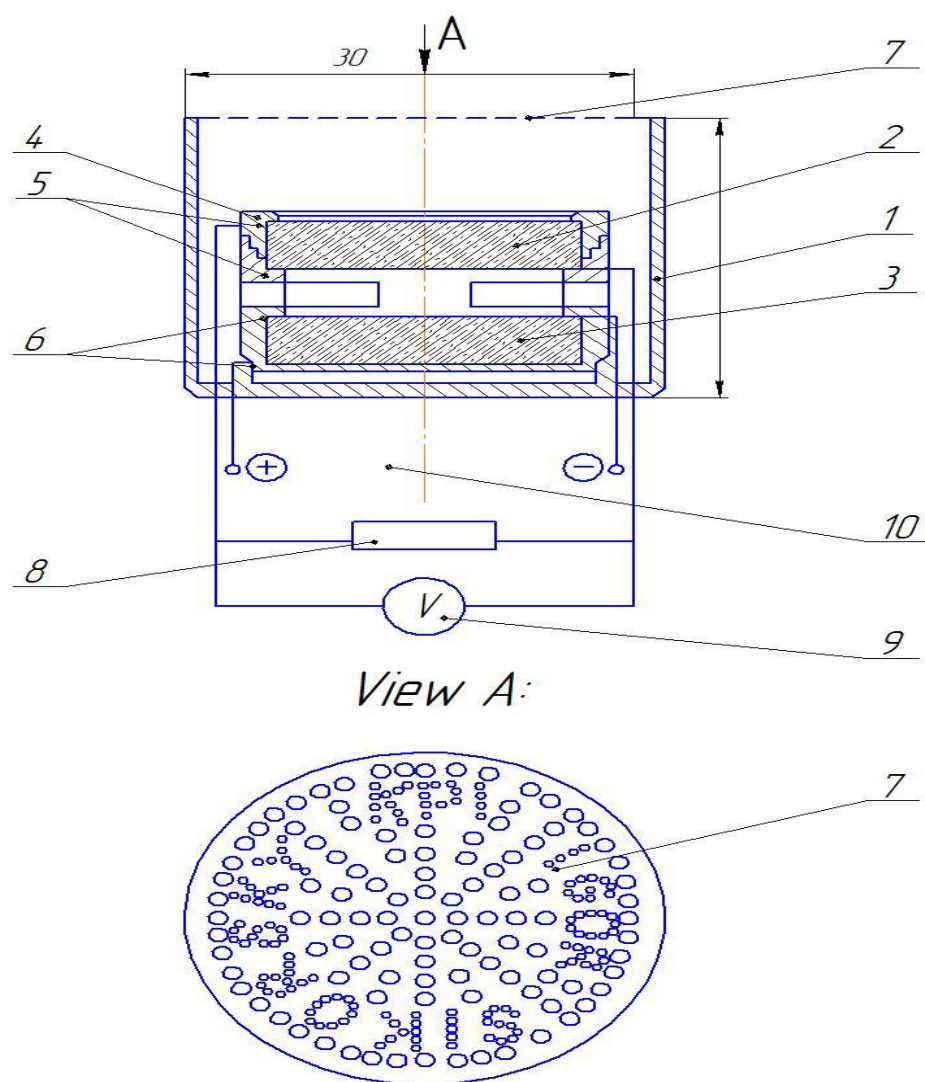


Рис. 4.19 Схема блок-модуля з тандемним розміщенням чутливого елемента сенсора та комірки мікрогенератора хлора

Корпусні деталі блок-модуля були виготовлені під тиском з пропілену. Сам блок-модуль складається з корпусу діаметром 30 мм та висотою 24 мм. Чутливий електрод сенсора звернений до захисної ґратки з титанової фольги товщиною 0,2 мм. Мікрогенератори встановлені співвісно до сенсорів. Кільцеві титанові контакти сенсора та мікрогенератора з'єднані гнучкими дротами, що виведені на тильну сторону корпусу з маркуванням полярності «+» та «-».

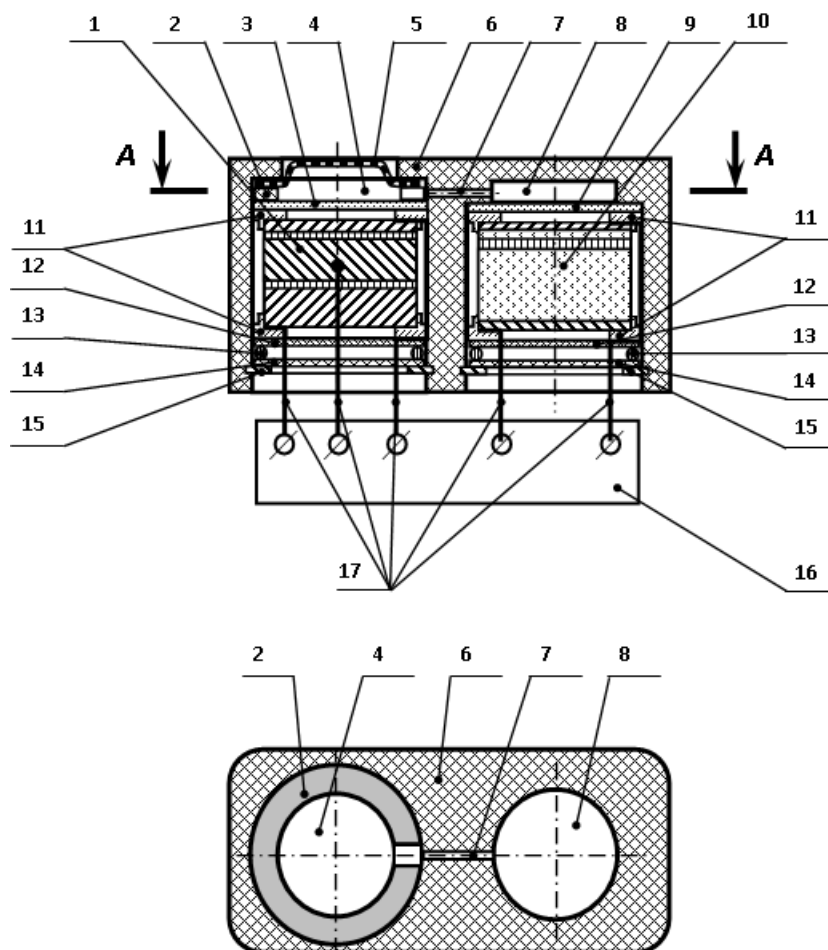


Рис. 4.20 Схема планарного модуля у складі чутливого елемента сенсора сірководню та МГС: 1 – чутливий елемент сірководня триелектродного сенсора, 2 – секторальне кільце, 3,9 – газопроникна діафрагма, 4 – газова камера сенсора, 5 – захисна сітка, 6 – пластиковий корпус, 7 – газодифузійний канал, 8 – газова камера МГС, 10 – комірка МГС, 11 – поліетиленові обойми з танталовими струмовідводами, 12 – диск із діелектрика, 13 – гумове кільце, 14 – монтажна плата, 15 – стопорне кільце, 16 – зовнішні пристрої, 17 – зовнішні провідники.

На рис. 4.21 представлені I - τ залежності для сенсора при різних струмових навантаженнях на мікрогенераторі. Газ (хлор або сірководень) утворюється на аноді мікрогенератора і діє на сенсор. Величина струму стабілізується при 110 мкА та 150 мкА при $I_r = 1,0$ мА та $I_r = 1,5$ мА відповідно. Таким значенням струму в режимі при 20 л·год⁻¹ подачі на сенсор

хлорповітряної суміші відповідають концентрації хлору $100 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ (33,5 ppm) та $136 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ (45,6 ppm).

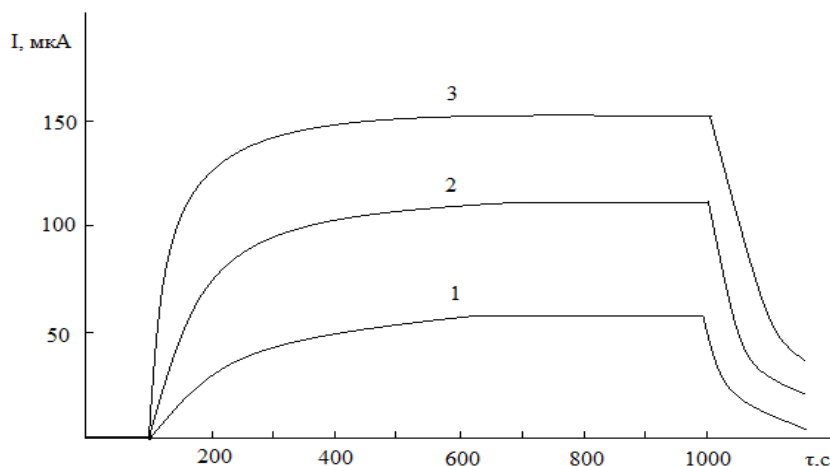


Рис. 4.21 Зміна вихідного сигналу сенсора в часі при силі струму на мікрогенераторі хлору блок-модуля: 1 – 0,75 мА; 2 – 1,0 мА; 3 – 1,5 мА

При концентрації хлору в 20 ppm на сенсор та блок-модуль представлена залежність вихідного сигналу в часі (рис. 4.22). Визначено, що величина струму сенсора стабілізується при 8 мкА. Так, дифузійний режим подачі хлору на блок-модуль вносить похибку, яка характерна для газоаналізаторів. Для дифузійного режиму експлуатації блок-модуля нормування вихідного сигналу дорівнює $0,4 \text{ мкА} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{м}^3$ при $20 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Практичний інтерес становив дослідження блок-модуля, в якому чутливий елемент сенсора і комірка МГХ та МГС були б орієнтовані певним чином, що дозволяє визначати концентрацію хлору або сірководню в повітрі й проводити періодичну діагностику чутливого елемента сенсора. За отриманими дослідженнями побудована залежність вихідного сигналу від сили струму відповідно на МГХ і на зовнішньому генераторі хлору. Для обох типів генераторів спостерігається прямопропорційна залежність. Це вказує на можливість точної перевірки вихідного сигналу чутливого елемента від МГХ. Час стабілізації вихідного сигналу $\tau_{100\%}$, або $\tau_{0,9}$ для режиму роботи комірки з МГХ становить 400-700 та 200-500 с.

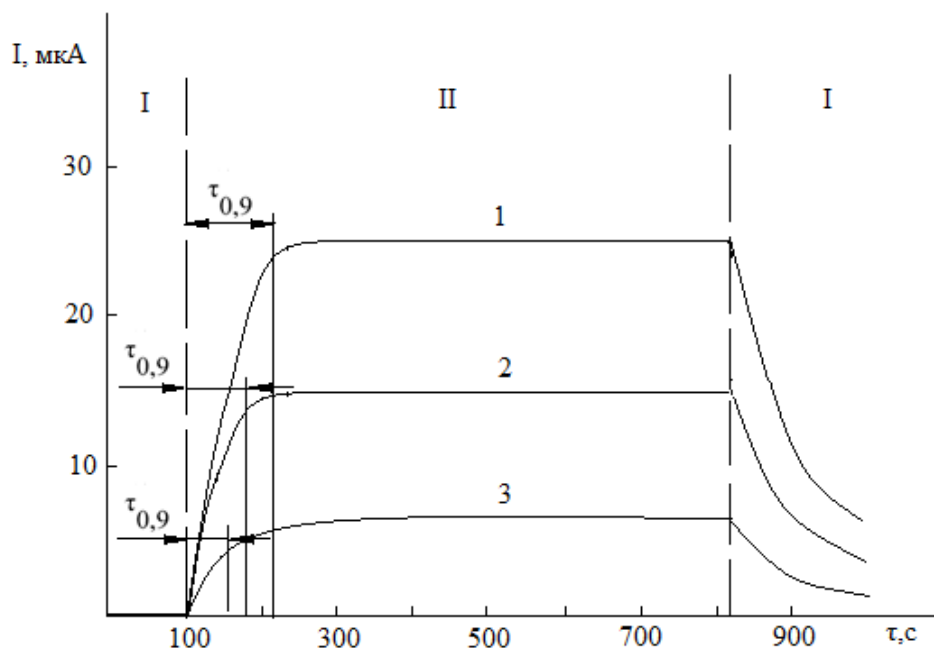


Рис.4.22 - Зміна сили струму сенсора в часі при концентрації хлору 20 ppm: 1 – на сенсор з 20 л·год⁻¹; 2 – на блок-модуль з 20 л·год⁻¹; 3 – на блок-модуль в дифузійному режимі. Зони: I – повітря; II – хлорповітряна суміш

Визначено ресурс МГХ, який достатній для здійснення відповідно 7200 и 360 перевірок. Так, застосування інтегрованого блок-модуля у будь-якому варіанті дозволяє скоротити тривалість перехідних процесів калібрування у 5 разів. Це може бути досягнуто розміщенням робочих електродів один відносно другого та зменшенням поверхні конструкційних елементів з якими контактує генерований хлор, так і завдяки використанню сенсора близької з мікрогенератором хімічної системи, яка відрізняється вищим ступенем вилучення. У випадку інтегрованого блок-модуля втрати ресурсів сенсора і генератора на калібрувальні процедури мають бути знижені щонайменше на порядок, з огляду на різницю у ступеню вилучення хлору, якщо не приймати до уваги той факт, що допоміжний електрод модуля при генеруванні й визначенні хлору працює цілком оборотно - завдяки оборотності окисно-відновних реакцій за участі срібла і його хлориду. Виготовлено лабораторні та промислові зразки як чутливих елементів, так і

сенсорів, автономних мікрогенераторів та блоків (сенсор-мікрогенератор), які зображені на фото.4.23.



Рис. 4.23 Фото сенсорних засобів як елементів інтегрованого комплексу для модулю екологічного моніторингу: 1- блок (сенсор-мікрогенератор); 2 - чутливий елемент сенсора; 3 - сенсор хлору; 4 - мікрогенератор хлору (автономний).

Було оснащено модернізований стаціонарний газоаналізатор «ДОЗОР – С» розробленими блок-модулями у складі сенсора та МГС в осьовому виконанні та проведено їх випробування на НВП «Оріон» (м. Харків), а саме, щоденне тестування сенсорів при генерації сірководню струмом 10 мА та щомісячну повірку за допомогою балонного ПГС сірководню в азоті. Тривалість тестування визначалась спрацюванням сигналу «ПОРОГ 2», що

відповідав концентрації сірководню в повітрі 20 мг/м^3 . Так, тримісячні випробування показали повну відповідність роботи модулів заявленим характеристикам – час досягнення рівня сірководню «ПОРОГ 2» складав 30...50 с, час відновлення фонових значень показників сенсора – 8...14 хвилин.

Проведені випробування показали сумісність розроблених сенсорів (хлору та сірководню) та мікрогенераторів цих газів із електронною системою газоаналізатора та відповідність результатів до заявлених у паспорті технічних характеристик сенсорних пристроїв. Проведено накопичення статистичних даних про роботу газоаналізаторів «Дозор-С», оснащених сенсорами хлору та сірководню з визначення корозійного стану металевих конструкцій та апаратів на підприємствах виробництва молочної продукції та броварнях.

Продано дві ліцензії на використання патентів на розроблені сенсорні пристрої.

4.5 Апаратно-технічне забезпечення для визначення рівня забруднення хлором та сірководнем повітряного середовища

На перший план загально державні проблеми висуває збільшення антропогенного впливу на навколишнє середовище, на тлі яких здійснюється прогнозування екологічних ситуацій та охорона довкілля. В питаннях екологічної безпеки особливо важливим прийняття обґрунтованих рішень, котрі базуються на детальному аналізі об'єктів управління і прогнозуванні їх стану. Для проведення досліджень використовуються методи вимірювання параметрів навколишнього середовища із зазначеними метрологічними даними, які дозволяють визначати кількісно та якісно характеристики газових викидів в атмосферу, причому інструментальні методи є головуючими. В інструментальних вимірюваннях застосовуються лише газоаналітичні пристрої для контролю промислових викидів, які внесені до Держреєстру. Забруднювачами навколишнього повітряного середовища є

домішки промислового походження, котрі, як правило, є електрохімічно активними газами, що створює передумови для визначення їх вмісту інструментальними пристроями (чутливими елементами, первинними перетворювачами, сенсорами), які під впливом визначуваних газів генерують електричний сигнал, що, в свою чергу, спрощує реєстрацію, збереження, обробку та передачу оперативної інформації. Враховуючи протяжність мультиканальних ліній і розміщення пристроїв у важкодоступних та небезпечних для перебування людини місцях нагальною є потреба в усуненні необхідності виїзду персоналу для тестування і повірки сенсорів, оскільки такі операції проводяться щонайменше раз на місяць при гарантованому терміні експлуатації не менше року. З метою скорочення експлуатаційних витрат на метрологічне забезпечення необхідним є застосування генератора газу замість балонних систем газових сумішей або суміщення в один блок-модуль і сенсора, і мікрогенератора. Така ідея повністю може дозволити дистанційно тестувати, повірять та тренувати пристрої і на їх базі створити апаратно-технічне забезпечення по визначенню рівня забруднення повітряного та водневого середовища токсичними газами, які створюють також корозійні ризики. Вирішення комплексних задач щодо корозійного стану металевих об'єктів, охорони навколишнього середовища, техніки безпеки і управління технологічними процесами промислових підприємств базується на постійному аналітичному контролі багатьох об'єктів, включаючи повітряне середовище. Ефективність вирішення таких задач визначається подальшою надійністю, швидкодією, дешевизною та простотою експлуатації засобів контролю, таких як газоаналізатор. Прилади-газоаналізатори на основі хімічних сенсорів відносяться до розгалуженої групи аналітичних приладів, що активно розвивається. Насамперед, сьогодні метрологічне забезпечення газоаналітичних приладів здійснюється за допомогою балонних повірочних газових сумішей, автоматичних установок змішування газів, прицевійних приладів змішування газів для градуювання з їх допомогою робочих приладів, газових сумішей-еквівалентів для

нестабільних градувальних та повірочних сумішей. Використовуються автоматичні аналізатори з вмонтованими блоками повірки з використанням негазових фізичних еквівалентів аналізованого середовища, компаратори для звірення та атестації установок змішування газів різного класу точності. Повірка приладів-газоаналізаторів за стандартними зразками чи газовими сумішами трудомістка та дорога. У деяких випадках сьогодні використовують імітатори газових сумішей, проте найбільш надійними та універсальними залишаються повірочні газові суміші. В останніх розробках провідних газоаналітичних світових фірм («CityTechnology», «Sensoric», «Mopoox») прослідковується тенденція оснащення сенсорів малогабаритними джерелами газів, зокрема для водню, проте не існує рішень, в яких використовувався би мікрогенератор хлору для сенсорів хлору, мікрогенератор сірководню для сенсорів сірководню. Треба зауважити, що на сьогодні відсутні розробки твердотільних сенсорів та мініатюрних мікрогенераторів хлору, які монтувалися б в єдиний блок-модуль і мали один типорозмір та масу (до 100 г) з уніфікованою серією сенсорів КПП ім. Ігоря Сікорського. Потреба в газоаналізаторах хлору охоплює широкий діапазон концентрацій $[Cl_2]$ – від десятків часток до десятків тисяч $мг \cdot м^{-3}$. Сьогодні є нагальна потреба для контролювання $[Cl_2]$ в повітрі промислових приміщень потрібні пристрої з діапазоном від нуля до 3-10 $мг \cdot м^{-3}$ (~ 9-30 ppm), для контролю допустимого рівня хлору в установках очистки газів – до 200-500 $мг \cdot м^{-3}$, для контролю технологічних процесів в виробництві кальцію, магнію, титана – до 10-20 $г \cdot м^{-3}$. Для таких цілей можуть бути використані стаціонарні, переносні та портативні газоаналізатори або безперервно діючі сигналізатори перевищення допустимого рівня хлору. Так, стаціонарні і переносні газоаналізатори зазвичай містять в собі збудник витрат газу, що дозволяє із заданою об'ємною швидкістю подавати середовище, яке аналізується на індикаторний електрод чутливого елемента сенсора. Розроблені компактні мікрогенератори хлору в КПП ім. Ігоря Сікорського дозволяють включати їх до складу газоаналізаторів і

безпосередньо перед вимірюванням повіряти калібруванням сенсор. У цьому похибки, обумовлені дрейфом реальної температури та вологістю середовища зводяться до мінімуму. При режимі калібрування первинного перетворювача (сенсора) похибка виміру визначається похибкою мірогенератора і збудника газорозбавника ($\sim \pm 8\%$).

4.6 Висновки до розділу 4

У сучасному екологічному моніторингу повітряного середовища широко застосовують розгалужені мережі газоаналітичних пристроїв, що дозволяє отримувати інформацію про викиди шкідливих речовин на значній території можливо з застосуванням що дозволить відслідкувати та реагувати за допомогою центрального пульта газоаналітичної системи, проте є складнощі в обслуговуванні і повірці сенсорів, які можуть знаходитись у важкодоступних місцях. На основі розроблених чутливих елементах, первинних перетворювачах, сенсорах, мікрогенераторах та блоках-модулях створено апаратно-технічне забезпечення для моніторингу повітря навколишнього середовища. Таким чином, запропоновано суміщення в один блок-модуль і сенсора, і мікрогенератора, які забезпечують отримання даних про стан повітряного середовища (ідентифікація шкідливих газових речовин). Це дозволяє швидко та дистанційно тестувати, повіряти та тренувати пристрої, що встановлені у важкодоступних та небезпечних для знаходження людей місцях.

РОЗДІЛ 5 ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ІНТЕГРОВАНОГО КОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЇВ З АВТОМАТИЗОВАНИМИ СИСТЕМАМИ ВИЯВЛЕННЯ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ

5.1 Використання сенсорних пристроїв для газоаналізаторів

Весь асортимент створених сенсорних пристроїв інтегрованого комплексу екологічного моніторингу повітряного середовища (рис. 5.1) в рамках виконання госпдоговірних робіт та міжнародних грантів пройшов випробування на підприємствах НВП «Оріон» (м. Харків), РОСС (м. Харків).

Оснащено модернізований стаціонарний шестиканальний газоаналізатор «ДОЗОР – С» блок-модулями у складі сенсора та мікрогенератора сірководню (МГС) в осьовому виконанні. Режим роботи блок-модулів включав щоденне тестування функціонування сенсорів при генерації сірководню силою струму 10 мА та щомісячну повірку сенсорів за допомогою балонного ПГС сірководню в азоті. Тривалість тестування визначалась спрацюванням сигналу «ПОРОГ 2», що відповідав концентрації сірководню в повітрі 20 мг/м³. Тримісячні випробування показали повну відповідність роботи модулів заявленим характеристикам – час досягнення рівня сірководню «ПОРОГ 2» складав 30...50 с, час відновлення фонових значень показників сенсора – 8...14 хвилин. Про що свідчать, акт випробування № 28/4 від 13.09.19 та акт № 2282/1222 від 12.11.2019, які наведено у Додатку. Проведені випробування показали сумісність розроблених сенсорів (хлору та сірководню) та мікрогенераторів цих газів із електронною системою газоаналізатора та відповідність результатів до заявлених у технічних описах сенсорних пристроїв. Проведено накопичення статистичних даних про роботу газоаналізаторів «Дозор-С», оснащених сенсорами хлору та сірководню з визначення корозійного стану металевих

конструкцій та апаратів на підприємствах виробництва молочної продукції та броварнях.

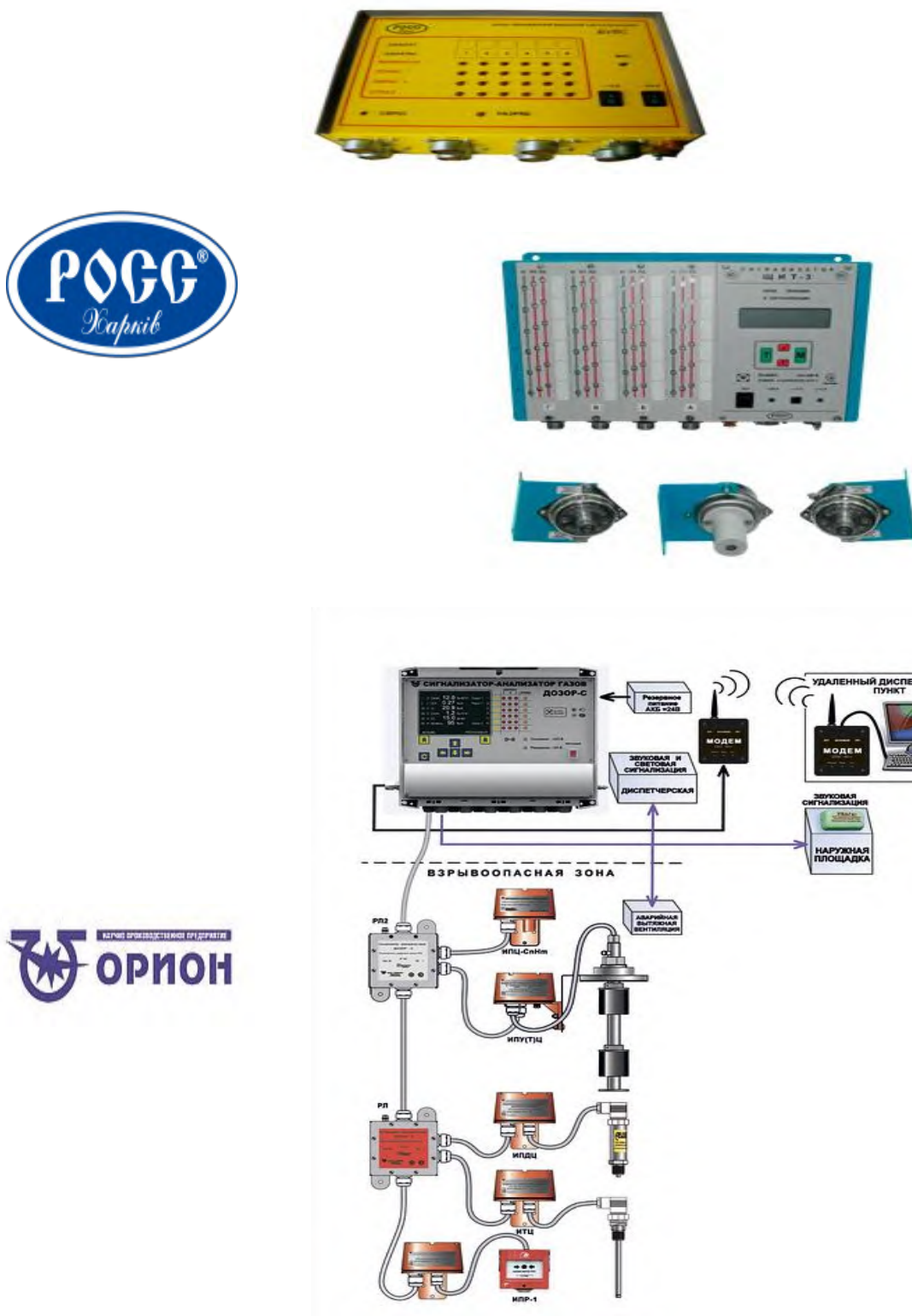


Рис. 5.1. Створений інтегрований комплекс сенсорних пристроїв КПП ім. Ігоря Сікорського в газоаналізаторах НВП «Оріон» (м. Харків), РОСС (м. Харків)

Також проведено промислове випробування сенсорів та мікрогенераторів сірководню в складі приладів НВФ « СПЕЦІАЛЬНА ЕЛЕКТРОНІКА» (Рис. 5.2) (м. Миколаїв). За цими результатами запропоновано створення лабораторного випробувального стенду для метрологічного забезпечення газоаналітичних вимірювань, що відповідає ПГС 2-го розряду, який буде використовуватися для діагностики та повірки стаціонарного газоаналізатора з розробленими сенсорними пристроями в умовах підвищеної вологості та наявності конденсату при коливаннях температур від +30 до -35 °С.



Рис. 5.2. Створений інтегрований комплекс сенсорних пристроїв КПІ ім. Ігоря Сікорського в газоаналізаторах НВФ «СПЕЦІАЛЬНА ЕЛЕКТРОНІКА»

Продано дві ліцензії на використання патентів (Додаток) на розроблені сенсорні пристрої.

5.2. Використання інтегрованого комплексу на основі сенсорних пристроїв з автоматизованими системами виявлення надзвичайних ситуацій

Практичне використання розробленого інтегрованого комплексу на основі створених сенсорних пристроїв (які поповнили номенклатуру уніфікованої серії КПП ім. Ігоря Сікорського) з автоматизованими системами виявлення надзвичайних ситуацій відноситься до екологічних систем збору та обробки інформації.

Так, Корпорацією УКРАТОМПРИЛАД разом з КПП ім. Ігоря Сікорського розроблена Система комплексного екологічного моніторингу (СКЕМ) з прогнозуванням забруднення атмосфери промислового регіону міста Кам'янське (Дніпродзержинськ), території зони впливу хвостосховищ, селищ Таромське і Сухачівка (рис. 5.3). Ця СКЕМ оснащена створеним інтегрованим комплексом на основі сенсорних пристроїв КПП ім. Ігоря Сікорського та рекомендовано УКРАТОМПРИЛАДу включити до структурної схеми СКЕМ міста Кам'янське ще й програмного комплексу ТОХІ+ для проведення прогнозування наслідків забруднення атмосферного повітря (що розроблялися та використовувалися в рамках виконання цієї дисертаційної роботи). Створені двоелектродний сенсор хлору (як на твердому, так і на матрічному електролітах) та триелектродний сенсор сірководню (на матрічному електроліті), які є швидкодіючими газовими сенсорами екологічного контролю стану атмосфери міста Кам'янське (Дніпродзержинськ) та інтегровані до СКЕМ і входять до першої та другої групи сенсорів екологічного контролю стану середовища. На рис. 5.4 та 5.5 зображені система екологічного моніторингу СКЕМ та прогнозування забруднення атмосфери промисловими об'єктами міста Кам'янське (Дніпродзержинськ).

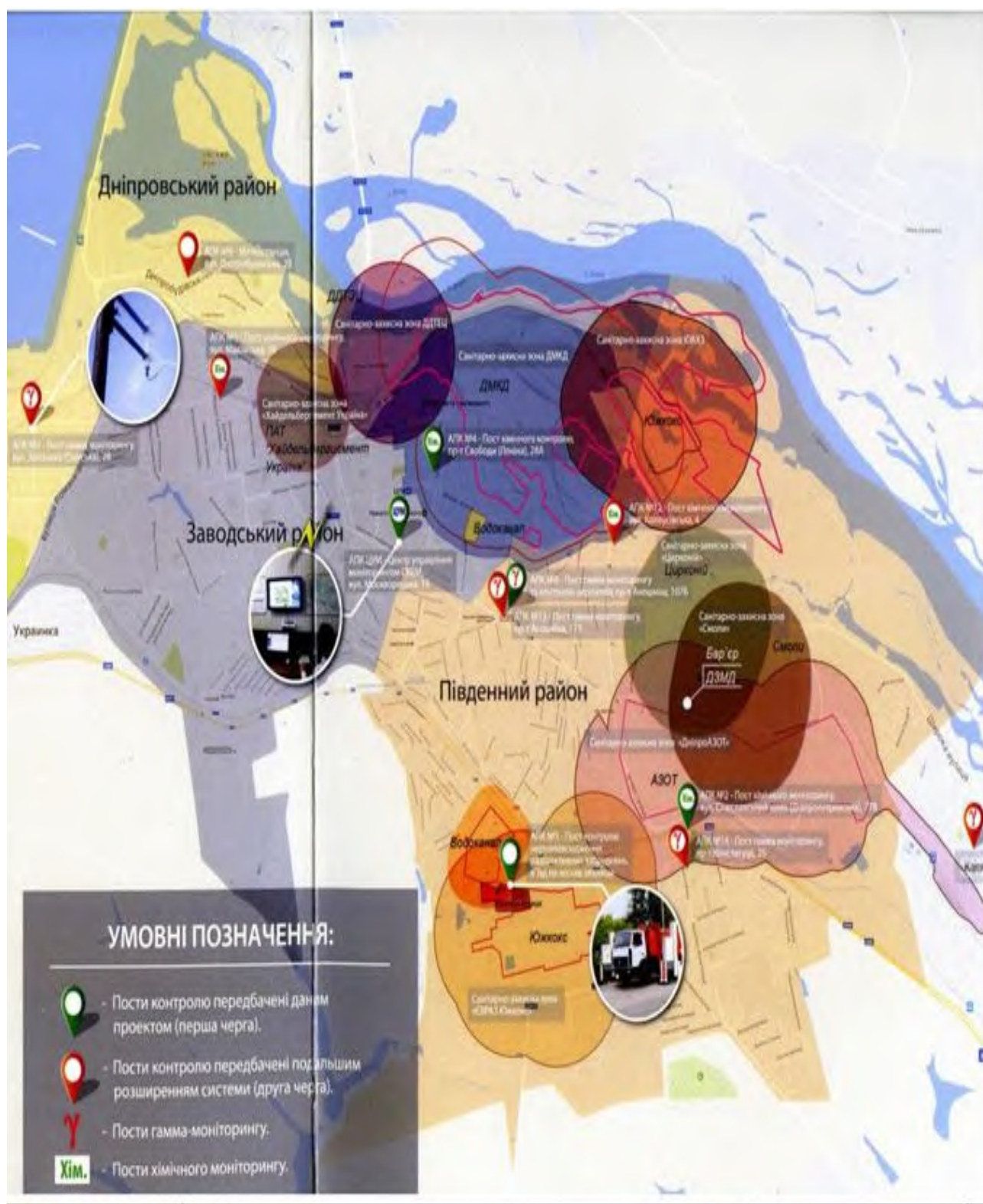
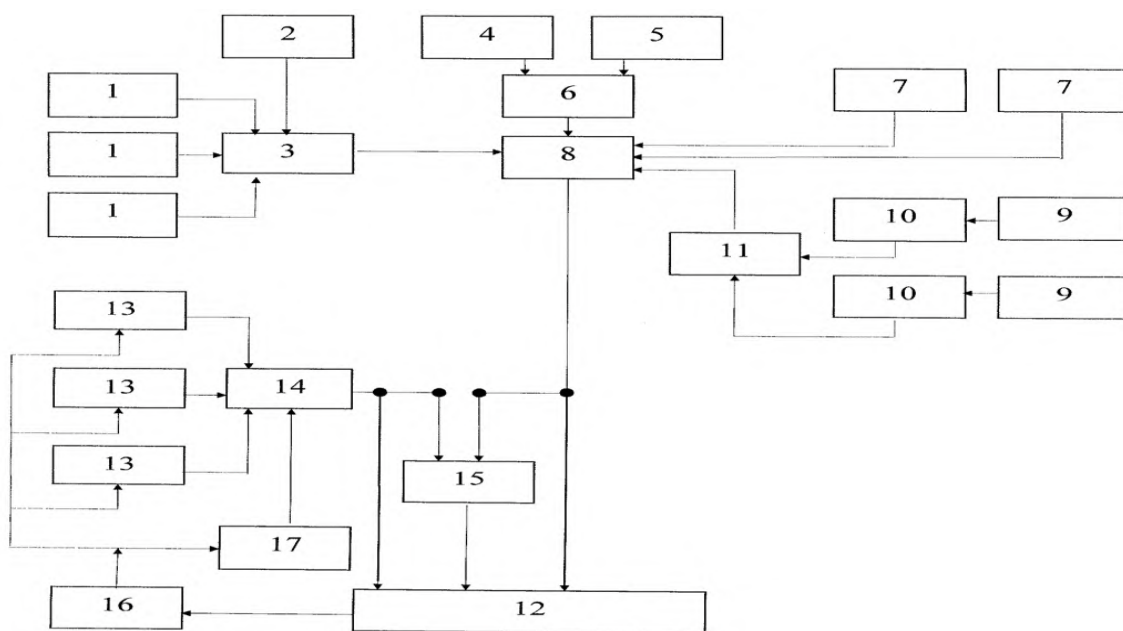


Рис. 5.3. Система комплексного екологічного моніторингу (СКЕМ) міста Кам'янське (Дніпродзержинськ), селищ Таромське і Сухачівка, території зони впливу хвостосховищ



Фиг.1

Рис. 5.4 Структурна схема СКЕМ

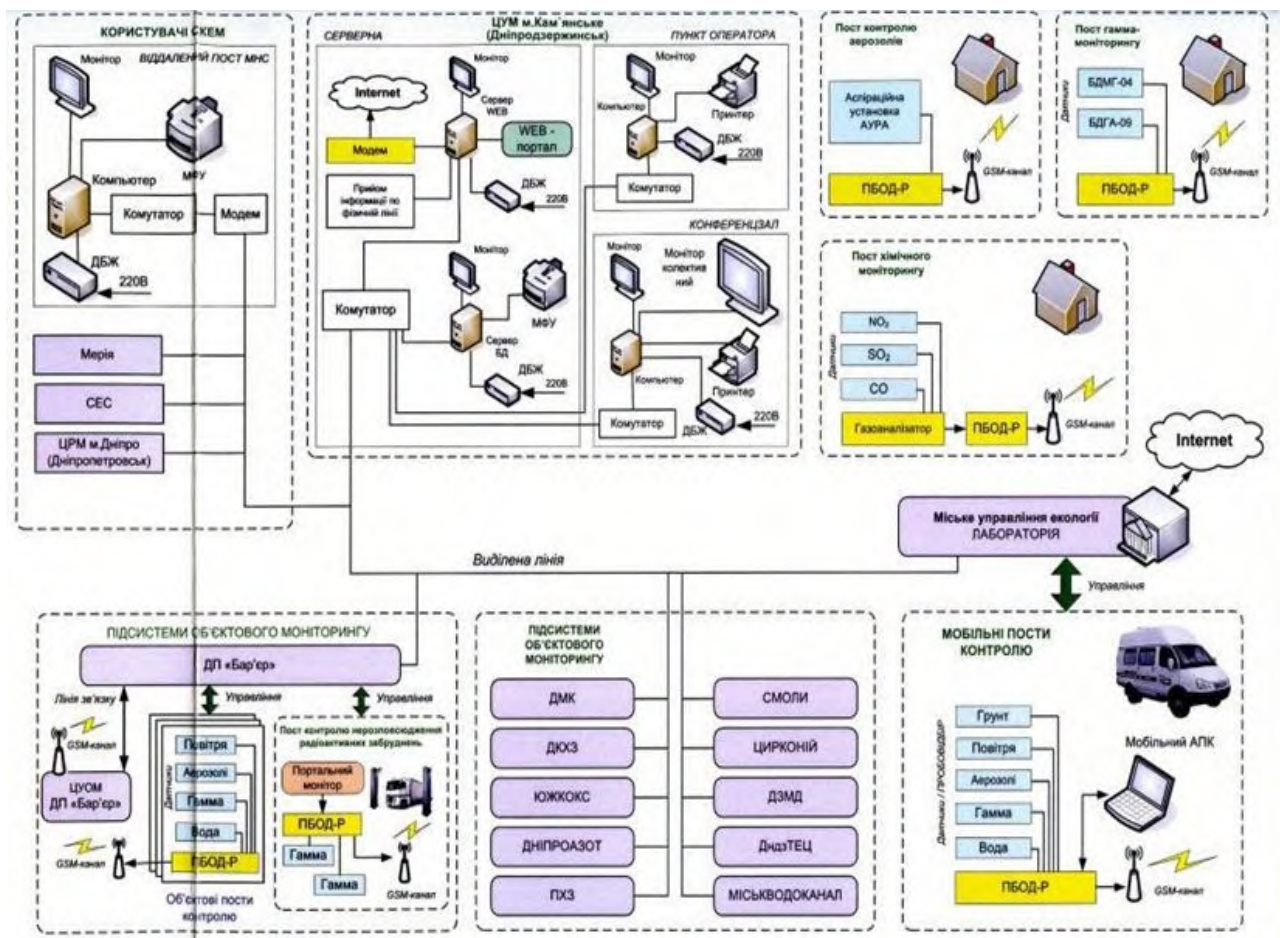


Рис. 5.5 Структурна схема СКЕМ міста Кам'янське (Дніпродзержинськ)

Система комплексного екологічного моніторингу та прогнозування забруднення атмосфери СКЕМ працює наступним чином. Сенсори вимірів концентрацій забруднюючих речовин безпосередньо з джерел забруднення 1 вимірюють концентрації забруднюючих речовин безпосередньо у джерел (труб) і разом з метеорологічними даними, отриманими з метеостанції 2, відправляють до першого центру моделювання 3, де за допомогою спеціального програмно-технічного комплексу ТОХІ+ створюються карти полів концентрацій забруднюючих речовин. Отримані дані моделювання процесів надходять в центр обробки та порівняння даних 8. Швидкодіючі газові сенсори 4 встановлюють у верхній частині зовні кожної електротранспортної одиниці, там же встановлюють систему GPS 5, пов'язану з супутниками, що дозволяє відстежувати координати руху електротранспортної одиниці з точністю до декількох метрів. Мобільну телефонну систему 6, що має вихід в Інтернет, встановлюють всередині електротранспортної одиниці в будь-якому зручному місці. Інформація про стан атмосфери від швидкодіючих газових сенсорів 4 і координати руху від системи GPS 5 передають за допомогою мобільної телефонної системи 6 в центр обробки та порівняння даних 8. Паралельно для моніторингу атмосфери сенсори першої групи 7 і другої 9 групи вимірюють концентрацію шкідливих речовин, визначаються просторові, тимчасові і ймовірнісні параметри зон забруднення, характеристики джерел забруднення і формується типове повідомлення. Типове повідомлення сенсорів екологічного контролю стану середовища 7 безпосереднього і сенсорів екологічного контролю стану середовища 9 дистанційного екологічного моніторингу передають по дротових (кабельних) лініях зв'язку в центр обробки та порівняння даних 8. При видаленні місця розташування другої групи сенсорів екологічного контролю стану середовища 9 в місці дислокації центру обробки та порівняння даних 8 наявність абонентного пункту апаратури міської (регіональної) телефонної мережі 11 в місці розташування другої групи сенсорів екологічного контролю стану

середовища 9 дозволяє передати типові повідомлення з використанням апаратури міської телефонної мережі 11 в центр обробки та порівняння даних 8. При моніторингу місць, віддалених від апаратури міської (регіональної) телефонної мережі 11, за допомогою другої групи сенсорних пристроїв екологічного контролю стану середовища 9 безпосереднього екологічного моніторингу атмосфери передача типового повідомлення від цих сенсорів здійснюється по малопотужним засобом радіозв'язку 10. Центральний диспетчерський пункт 12 збирає інформацію про екологічний стан міста (регіону), дані по прогнозуванню забруднення атмосфери повітря, реєструє її та представляє за допомогою технічних засобів як в автоматичному, так і в діалоговому режимах, а також передає інформацію про екологічний стан регіону (міста) до вищих і суміжні системи екологічного моніторингу і може рекомендувати підприємствам графік роботи при різних метеоумовах.

Для прогнозування забруднення атмосфери промислового регіону на певний встановлений проміжок часу за допомогою тимчасово-параметричних датчиків концентрацій забруднюючих речовин від джерел забруднення 13 моделюється зміна в часі величин забруднення для даних джерел викидів, які отримані по базах даних викидів за попередній час роботи підприємств. В результаті на другий центр моделювання 14 надходять прогнозовані значення забруднень від джерел, згенеровані тимчасово-параметричними датчиками концентрацій забруднюючих речовин від джерел забруднення 13. Також на другому центрі моделювання 14 надходять дані по параметр від блоку моделювання метеопараметрів 17 з прогнозом на такий же інтервал часу, встановлюваний датчиком часу 16. в результаті на виході другого центру моделювання 14 формується інформація про прогнозований забрудненні на деякому інтервалі часу, який подається на центральний диспетчерський пункт 12. Також ця інформація порівнюється з поточним забрудненням в центрі прогнозу забруднення 15, і на центральний диспетчерський пункт 12 подається величина, що характеризує зміни забруднень на розглянутому інтервалі часу. Також СКЕМ оснащена

радіозв'язком, датчиками другої групи з апаратурою міської телефонної мережі, центральний диспетчерський пункт, швидкодіючими сенсорними пристроями (мікрогенератор, блок-модуль) для повірки (тренування сенсорів), системою GPS, має мобільний телефонну систему, метеостанцію, групу створених сенсорів для вимірювання концентрацій забруднюючих речовин безпосередньо з джерел забруднення, перший центр моделювання, центр обробки та порівняння даних, додатково введено другий центр моделювання, блок моделювання метеопараметрів, тимчасово-параметричні задатчики концентрацій забруднюючих речовин від джерел забруднення, задатчик часу, другий центр обробки даних, центр прогнозу забруднення, причому сенсори вимірів концентрацій забруднюючих речовин безпосередньо з джерел забруднення і метеостанція з'єднані з першим центром моделювання, вихід якого з'єднаний з першим входом центру обробки та порівняння даних. Система GPS через мобільні телефонні системи з'єднана з другим входом центру обробки та порівняння даних, а перші групи сенсорів екологічного контролю стану середовища з'єднані з третім входом центру обробки та порівняння даних; другі групи сенсорів екологічного контролю стану середовища з'єднані з апаратурою міської телефонної мережі, вихід якого з'єднаний з четвертим входом центру обробки та порівняння даних, вихід якого з'єднаний з першим входом центрального диспетчерського пункту і першим входом центру прогнозу забруднення вихід центрального диспетчерського пункту з'єднаний з програматором часу, перший вихід якого з'єднаний з входом блоку моделювання метеопараметрів, а другий вихід з'єднаний з входом тимчасово-параметричних задатчиків концентрацій забруднюючих речовин від джерел забруднення, виходи яких з'єднані з першим входом другого центру моделювання, вихід блоку моделювання метеопараметрів з'єднаний з другим входом другого центру моделювання, вихід якого з'єднаний з другим входом центрального диспетчерського пункту і з другим входом центру прогнозу

забруднень, вихід якого з'єднаний з третім входом центрального диспетчерського пункту.

5.3. Висновки за розділом 5

На теперішній час відомі міжнародні системи екологічного моніторингу і проведено порівняльний аналіз з розробленою системою КПП імені Ігоря Сікорського СКЕМ. Наприклад, британська система заснована на засобах аналізу технологій підприємств-забруднювачів навколишнього середовища та на засобах контролю технологічних процесів (Патент Великобританії № 2179480, кл. G08B 25/00, 1987). Недоліками цих засобів є низька оперативність контролю, відсутність моделювання процесів розсіювання і наближеність результатів моніторингу. Другим представником (Патент США № 3819862, 179-2A, 1974) в порівняльному аналізі є відома американська система збору інформації про стан контрольованих об'єктів, розташованих розосереджено, яка використовує для збору інформації системи різні засоби формування повідомлень та містить контрольні пункти, виходи яких через однойменні радіоканали зв'язку з'єднані з відповідними входами центрального диспетчерського пункту. Недоліком цієї системи є обмежена область застосування за рахунок контролю певного виду параметрів і використання обмеженого типу каналів зв'язку. Третім представником є відома система (Патент РФ №2079891, МПК6 G08C 19/00, 20.05.1997) що містить контрольні пункти промислових стоків підприємств, радіоканали зв'язку, центральний диспетчерський пункт, першу групу датчиків екологічного контролю стану середовища, засоби радіозв'язку датчиків другої групи з апаратурою міської телефонної мережі, апаратуру міської (регіональної) телефонної мережі. Недоліком такої системи є обмеженість надходження інформації про стан атмосфери на магістралях регіону, детального контролю джерел викидів, а також відсутність моделювання процесів забруднення атмосфери, що дозволяє вирішити зворотну задачу (визначити внесок окремих підприємств в забруднення регіону).

Таким чином, розроблена система комплексного екологічного моніторингу СКЕМ у порівнянні з вищенаведеними закордонними системами моніторингу, дозволяє підвищити ефективність отримання об'єктивної інформації про екологічну обстановку в промисловому регіоні та забезпечити прогнозування забруднення атмосферного повітря промислового регіону за рахунок використання розроблених високочутливих, селективних, з високою роздільною здатністю сенсорних пристроїв КПІ імені Ігоря Сікорського.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Унаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання – створено інтегрований апаратно-технічний комплекс системи повітряного моніторингу для екологічно небезпечних промислових об'єктів на основі розроблених сенсорних пристроїв.

1. Зроблено статистичний аналіз викидів забруднюючих речовин у атмосферне повітря за період 2000-2018 рр. Показана динаміка зниження/збільшення та сталого значення викидів токсичних речовин за областями України.

2. Синтезовані та досліджені тверді електроліти, обрано зразки з характеристиками $R = 9 \text{ Ом}$ і $\kappa = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, які вперше використано в сенсорних пристроях.

3. Вперше створені інноваційні двоелектродний сенсор хлору в різних діапазонах (від 5–25000 ppm) та триелектродний сенсор сірководню (від 1 до 100 ppm), які мають найкращі метрологічні характеристики з терміном працездатності до 2 років та меншу в 3 рази вартість в порівнянні з сенсорами британської фірми “City Technology” за рахунок відмови від використання дорогоцінних матеріалів. Проведений порівняльний аналіз з аналогами провідних закордонних фірм показав переваги створених сенсорів за селективністю, швидкодією, терміном експлуатації та діапазоном визначення концентрацій токсичних речовин як на рівні мг/м^3 , так і на рівні г/м^3 , що дозволяє використовувати їх в багатоканальних газоаналізаторах і які інтегровані в систему екологічної безпеки. Розроблені конкурентноздатні сенсори сірководню та хлору, які можуть стати імпортонезалежними в цьому сегменті, їх застосування дозволяє прецизійно контролювати концентрацію токсичних речовин.

4. Розроблені та досліджені мікрогенератори хлору та сірководню, в яких під час проходження постійного струму генерується хлор зі 100 %, а сірководень з 99,6 % виходом за струмом; зберігають працездатність і можуть експлуатуватися при будь-якій просторовій орієнтації та

використовуватися для точного *in situ* дозування цих газів (з ресурсом в 7200 повірочних імпульсів), з основною похибкою генерування не більше 2 %, з додатковим температурним коефіцієнтом – 0,08 % на °C для діапазону – 25...+50 °C). Використання таких автономних мікрогенераторів дозволило відмовитися від громіздких балонних систем дозування повітряно газових сумішей. Створено алгоритм повірки мікрогенератора хлору від еталонного стаціонарного скляного кулонометричного дозатору. Доказано, що мікрогенератори сірководню та хлору можуть бути внесені до Держреєстру як еталони 2 класу.

5. Запропонована та реалізована ідея щодо інноваційних блок-модулів в осьовому (в одній площині) та тандемному розташуванні чутливого елементу сенсора хлору (сірководню) та комірки мікрогенератора хлору (сірководню) (немає аналогів в світі). Застосування створених мікрогенератора та блок-модуля у складі сенсора (вага до 10 г) та мікрогенератора (до 20 г) разом, дозволило спростити, а в деяких випадках виключи використання громіздких еталонних балонних сумішей газів та спецобладнання при систематичній діагностиці та періодичній калібровці газоаналітичних приладів та ще й дозволило здешевити вартість процедури повірки.

6. Запропоновано та використано програмний комплекс ТОХІ+ для прогнозування наслідків аварійних викидів на небезпечних промислових об'єктах. Розраховано та визначено, що найбільшу небезпеку представляють підвищена хмарність, темний час доби і низька швидкість вітру.

7. Впроваджено у виробництво газоаналізаторів «ЩИТ» (НВФ «РОСС», м. Харків), НВФ «Спеціальна електроніка», м. Миколаїв, «ДОЗОР-С» (НВП «Оріон», м. Харків) створеного інтегрованого комплексу сенсорних пристроїв. Продано дві ліцензії на використання патентів.

8. Запропоновано УКРАТОМПРИЛАДу, використовувати додатково в системі СКЕМ, крім впроваджених сенсорних пристроїв КПП ім.Ігоря Сікорського ще й програмний комплекс ТОХІ+ .

9. Розроблені технічні засоби (сенсор, мікрогенератор, блок-модуль) передбачено інтегрувати в Національну систему екологічної безпеки у ролі первинних джерел достовірної інформації. З огляду на конкурентоспроможність, асортимент сенсорних пристроїв і взаємне доповнення цих засобів за переліком їх характеристик дозволило провести впровадження шляхом ліцензування та виконання договорів (для налагодження виробництва). Такий спосіб виведення на внутрішній ринок як Product line depth дозволяє зробити повне перекриття всіх потреб у засобах такого виду сенсорних пристроїв та у всіх можливих цінових категоріях та галузях використання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Закон України “Про охорону атмосферного повітря” – <http://zakon.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main>.
2. Крылов О.В. Мировой кризис ресурсов, загрязнения окружающей среды и проблемы катализа // Российский химический журнал.–1997.–Т41, №3.– С.124-137.
3. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп./ Под ред. В.А. Филатова. – Л.: Химия, 1988.- 592с.
4. Reiffenstein R.J., Hulbert W.C., Roth S.H. Toxicology of Hydrogen-Sulfide. // Annual Review of Pharmacology and Toxicology. – 1992 – V.32. – P. 109-134.
5. Великанов Э. Б., Тризно Н. Н., Тараканов И.А., Сафонов В.А. Влияние на дыхание и кровообращение природного сероводородсодержащего газа // Бюл. эксперим. биологии и медицины. – 1993. – N7. – С. 35-38.
6. Беляев М.П. Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. – М.: Госсанэпиднадзор, 1993. – 141 с.
7. Химическая энциклопедия. – Т.4. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – 639 с. – С. 329–330.
8. Гафаров, Н.А., Гончаров А.А., Кушнарченко В.М. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений / М.:Недра, 1998. – 437 с.
9. Новицький В.С., Пісчик Л.М. Корозійний контроль технологічного обладнання – К.: Наук. думка, 2001. – С. 124–128.
10. Гафаров, Н.А., Гончаров А.А., Кушнарченко В.М. Определение характеристик надежности и технического состояния оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений / М. : Недра, 2001. - 239 с.

11. Рабартдинов З.Р., Денисламов И.З. Особенности эксплуатации сероводородсодержащих нефтяных месторождений северо-запада Башкортостана // Нефтяное хозяйство. – 2012. – №8. – С. 96-98.
12. Поляков С. Г. Защита и коррозионный контроль трубопроводов // Автомат. сварка. – 1999. – № 5. – С. 31-36.
13. Бажин Н.М. Сероводород в природе: распространенность и кругооборот.// Химия в интересах устойчивого развития.–1999. – Т.7, №4. – С. 98-116.
14. Босняцкий, Г. П. Природный газ и сероводород : справочное издание /М.: Газоил-пресс, – 1998. – 224 с.
15. Савенко В.С. Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы // Итоги науки и техники. Охрана природы.–1991.–Т.31. – С.47-69.
16. Фалеев М.И. Снижение рисков и смягчение последствий чрезвычайных ситуаций важнейшее направление государственной политики устойчивого развития Российской Федерации // Экология и промышленность России. 1997. – №12. – С. 4-8.
17. Гендель Г.Л., Янович А.Н. Опыт безопасной эксплуатации сероводородсодержащих месторождений нефти и газа Канады / М.: ВНИИЭгазпром. – 1991. – 38 с.
18. Council directive of 27 June 1982 on the major accident hazards of certain industrial activities (82/501/EEC) // Official Journal of the European Communities. – (OJ),NL23D. – P. 1.
19. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Проселков Ю. М. Осложнения и аварии при бурении нефтяных и газовых скважин / М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. — 679 с.
20. Куцын П.В., Гендель Г.Л., Бабиев Г.Н. Охрана труда при разработке серосодержащих месторождений природных газов / М.: Недра, 1986 – 269 с.

21. Шестерикова Р.Е. Загрязнение атмосферы токсичными сернистыми соединениями при капитальном ремонте скважин // Газовая промышленность. – 2007. – №4. – С. 77-78
22. Фомин Г.С., Фомина О.Н. Воздух. Контроль загрязнений по международным стандартам. Справочник. – М.: Госстандарт России, 2002. – 763с.
23. Золотов Ю.А. Химические сенсоры. // ЖАХ. –1990. – Т. 45, № 7. – С. 1255 – 1258.
24. Janata J., Joscovics M., De Vaney P. Chemical sensors. // Anal. Chem. – 1998. – Т.70, №12. – Р.179 – 208.
25. Власов Ю.Г. Химические сенсоры: история, создание и тенденции развития. // ЖАХ. – 1992. – Т. 47, № 1. - С. 114 – 121.
26. Каттралл Р. В. Химические сенсоры. – М.: Научный мир, 2000. – 144 с.
27. Мясоедов Б.Ф., Давыдов А.В. Химические сенсоры: возможности и перспективы. // ЖАХ. – 1990. – Т 45, № 7. - С. 1259-1278.
28. Дорожкин Л.М., Розанов И.А. Химические газовые сенсоры в диагностике окружающей среды. // Сенсор. – 2001. – №2. – С. 2-10.
29. Таланчук П.М. Теорія напівпровідникових сенсорів газу. Ч.1. – Київ: Наукова думка, 1997. – 675 с.
30. Мясников С.Я. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. – М.: Наука, 1991 – 326 с.
31. Николаев И.Н., Емелин Е.В., Литвинов А.В. Чувствительность МДП-сенсоров к концентрациям H_2S и NO_2 в воздухе // Сенсор. – 2004. – №3. – С.37-40
32. Литвинов А.В., Николаев И.Н. Деградация характеристик МДП-сенсоров под действием H_2S , NO_2 и H_2 // Метрология. – 2005. – №8. – С.41-48
33. Емелин Е.В., Николаев И.Н. Чувствительность МДП-сенсоров к водороду, сероводороду и диоксиду азота в различных газовых средах // Измерит. техн. – 2006. – №7. – С.68-70

34. Николаев И.Н., Галиев Р.Р., Литвинов А.В., Уточкин Ю.А. Сенсорный селективный газоанализатор малых концентраций сероводорода // Измерит. техн. – 2004. – № 6. – С.67-69
35. Гаськов А.М., Румянцева М.Н. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров // Неорган. матер. – 2000 – Т.36., № 3. – С.369-378
36. Karimov Kh.S., Abid M., Karieva Z.M., Moiz S.A. Organic materials sensors for environmental monitoring and assessment // Mediterranean Journal of Measurement and Control. – 2010. – V.6., № 4. – P. 155-157
37. Abel M., Clair S., Ourdjini O., Mossoyan M., Porte L. Single Layer of Polymeric Fe-Phthalocyanine: An Organometallic Sheet on Metal and Thin Insulating Film // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V.133., №5. – P. 1203–1205
38. Krivan E, Visy C., Dobay R., Harsanyi G., Berkes O. Irregular response of the polypyrrole films to H₂S // Electroanalysis – 2000. – V.12., № 15. – P.1195-1200
39. Пат. 2231053 РФ, МКИ GO I L 27/02. Способ изготовления датчика для анализа сероводорода в газовой среде / М.И.Федоров, А.Н.Бабкин // Оpubл. 20.06.04, Бюл. № 17
40. Jianwei G., Quanfang C., Ming-Ren L., Nen-Chin L., Stevenson R.G., Fatos A. Micromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂S sensor // Sens. and Actuators. B. – 2006. – V.114., № 1.–P.32-39
41. Акимов Б.А., Гаськов А.М., Лабо М., Подгузова С.Е., Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Тадеев А. Проводимость структур на основе легированных пленок SnO₂ с золотыми контактами. // Физика и техника полупроводников. – 1999, – Т.33., №2. – С. 205 - 207.
42. Chowdhuri A., Sharma P., Gupta V., Sreenivas K., Rao K. V. H₂S gas sensing mechanism of SnO₂ films with ultrathin CuO dotted island // J. Appl. Phys. – 2002. – V.92., №4. – P.2172-2180.
43. Nandedkar R.V., Potdar S.R., Chaudhari S.M., Bhatti S.S. CuO/SnO₂-система, приготовленная последовательным электронно-лучевым испарением, как сенсор H₂S // J. Phys. D N 19. – 2003. – V.36. – P. 2377-2381.

44. Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Кузнецова Т.А. и др. Сенсорные свойства поликристаллических пленок оксида станума, легированных никелем. // Неорганические материалы. – 1999. – Т.35., № 1. – С. 68-74.
45. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панье Т. Наноккомпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров. // Рос. Хим. Ж. – 2007. – Т. 51., №6. – С. 61-70.
46. www.citytech.com
47. <http://www.draeger.com>
48. <http://euro-gasman.com/gas-sensors/sensoric.html>
49. <http://www.msasafety.com>
50. Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическое модифицирование нанокристаллических оксидов металлов: влияние реальной структуры и химии поверхности на сенсорные свойства. // Известия РАН. Серия химическая. – 2008. – Т.57., №6. – С. 1086-1105.
51. Малышев В.В., Писляков А.В. Быстродействие полупроводниковых металлоксидных толстоплёночных сенсоров и их чувствительность к различным газам в воздушной среде. // Сенсор. – 2001. – №1. – С. 2-16.
52. Укше Е.А. Электрохимические твердотельные сенсоры // Российский химический журнал. – 1993. – Т.37, №4 – С.33-41.
53. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. – Київ.: Академперіодика, 2007. – 324 с.
54. Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
55. Фомин Г.Ф., Астахов В.А. Контроль за воздухом на газоперерабатывающих комплексах. – М.: Недра, 1990. – 181 с.
56. Агасян П.К., Николаева Е.Н. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод). – М.: МГУ, 1986. – 193с.
57. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М. Мир. 1989. 272с.

58. Гоффман В.Г., Шаймердинов Б.У., Котелкин И.М., Михайлова А.М., Добровольский Ю.А. Электрохимический сенсор для определения элементарного иода в газовых средах // Электрохимия. – 1993. – Т.29, №.12. – С.1511-1513.
59. Liang X.S., He Y.H., Liu F.M, Wang B., Zhong T.G., Quan B., Lu G. // Sens. Actuators B – 2007. – V.125. – P.544–548.
60. Неудачина В.С., Левченко А.В., Тихонов Е.В Потенциаллоопределяющие процессы в низкотемпературных H₂S сенсорах с халькогенидными рабочими электродами // Труды Института проблем химической физики. – 2005. Т.2. – С.151-162.
61. Wang Y., Yan H., Wang E.F. // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V.497. – P.163–167.
62. Wang Y., Yan H., Wang E.F. // Sens. Actuators B – 2002. – V.87. – P.115–118
63. C.B. Yu, Y.J. Wang, K.F. Hua, W. Xing, T.H. Lu // Sens. Actuators B – 2002. – V.86. – P.259–261.
64. Kramer K.E., Rose-Pehrsson S.L., Hammond M.H., Tillett D., Streckert H.H. // Anal. Chim. Acta B – 2007. – V.584. – P.78–85.
65. Пат 19622930 Германия, МКИ⁶ G 01 N27/403 Electrochtmische mesrelle / Kiesele H., Mett F., Drägerwerk A.G. - № 31105241 Заявл. 7.06.96. Опубл. 11.12.97.
66. Hitchman M.L., Cade N.J., Gibbs T.K., Hedley N.J.M. Study of the factors affecting mass transport in electrochemical gas sensors // Analyst. – 1997. – V.122. P.1411-1416.
67. Чвірук В.П., Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Нефедов С.В., Букет О.І., Заверач Є.М. Уніфікована серія електрохімічних газових сенсорів для моніторингу повітряного середовища // Винахідник іраціоналізатор. – 1998. – № 4. – С. 14-17.
68. Чвірук В.П., Лінючева О.В., Кушмирук А.І., Нефедов С.В., Букет О.І., Заверач Є.М. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного

- середовища // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 1. – С. 359-361.
69. Product catalog. City Technology Ltd.: The 7-series PDH for fixed safety applications. Issue 1.2, March 1999.– 46p.
70. Рейман Л.В. Техника микродозирования газов (Методы и средства для получения газовых смесей): Справочное пособие. — Л.: Химия, 1985.— 224 с.
71. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: Практическое руководство М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 528 с.
72. Коллеров Д.К. Метрологические основы газоаналитических измерений. – М.: Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1977.— 395 с
73. Семенко Н.Г., Панова В.И., Лахов В.М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. М.: Изд-во стандартов, 1990. – 190 с.
74. <http://www.gasmix.kiev.ua>
75. <http://www.ukranalyt.com.ua/665gr-05.htm>
76. Namiesnik J. Generation of standard gaseous mixtures // J. of Chromatography. – 1984.— V.300. – P.79 – 108.
77. Перегуд Е.А., Горелик Д.О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. – Л.: Химия, 1981. – 384 с.
78. Коллеров, Д.К. Газоанализаторы. Проблемы практической метеорологии – М.: Издательство стандартов, 1980. – 176 с.
79. Нежиховский Г.Р., Панасенко Л.М. Метрологическое обеспечение производства поверочных газовых смесей. // Измерительная техника. — 1981. — №9. — С. 67-69
80. Вольберг Н.Ш. Использование стабильных источников микропотоков веществ для метрологической оценки методов анализа примесей в газах. // Заводская лаборатория. – 1975— № 1. – С. 6-8.

81. Родинков О.В., Рачковский И.Н., Москвин Л.Н. Хроматомембранное газоэкстракционное генерирование стандартных газовых смесей с применением композиционных угольно-фторопластовых матриц. // ЖАХ. – 2008. – Т.63. – № 9. – С. 941-947.
82. Пат. 7455880 США, B05D5/00, Optical element fabrication method, optical element, exposure apparatus, device fabrication method / Biro R., Otani M., Заявл. 29.08.2005; Оpubл. 25.11.2008.
83. Пат. 6761056 США, G01N21/00, Process and device for producing a gas mixture which contains at least one gaseous component, in particular for producing a calibration gas / Schram J., Albinus T.; Заявл. 26.02.2002; Оpubл. 13.07.2004.
84. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Мишекин А.А. Простой способ получения калибровочных газовых смесей //Заводская лаборатория. – 2008– № 1. – С. 21-23.
85. Пат. 20050000981 США, B67D5/00, Apparatus and method for generating calibration gas / Peng W., Green D.C., Stewart R.G; Заявл. 02.07.2003 Оpubл. 06.01.2005.
86. Генератор газовых смесей ГР- 03 М. – <http://www.ukranalyt.com.ua/GR-03m.htm>
87. Аннотированный перечень аттестованных методик выполнения измерений содержания загрязняющих веществ в объектах окружающей среды. / Под ред. Конопелько Л.А.- СПб: «Крисмас+», 1998. – Вып. №1.– 72 с.
88. Генератор озона ГС-024-1 // Каталог ЗАО "Оптэк".– Санкт-Петербург., 2003. – С. 32.
89. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. (Методы аналитической химии) М.: Химия, 1984. – 168 с.
90. Пат. 7168288 В2 США, G01N21/00, Hydrogen sulfide generator for sensor calibration / Eickhoff S. J., Yuandong Gu Y.; Заявл. 20.03.2006 Оpubл. 30.01.2007.

91. Пат. 7174766 США, G12B13/00, Calibration device for carbon dioxide sensor / Eickhoff S.J., Wood R.A.; Заявл.24.05.2005; Оpubл. 13.02.2007.
92. Washenfelter R A., Roehl C.M., McKinney K.A., Julian R.R., Wennberg P.O. A compact, lightweight gas standards generator for permeation tubes // Review of Scientific Instruments – 2003.– V.74. – № 6. – P. 3151-3154.
93. Neri G., Bonavita A., Rizzo, G., Galvagno, S., Donato N., Ipsale S. Temperature-independent permeation tubes for gas sensor calibrators // Sensors – 2004. –V.2 – №10 – P. 734 - 737
94. Saltzman B.E., Burg W.R., Ramaswamy G. Performance of permeation tubes as standard gas sources // Environ. Sci. Technol. – 1971. –V. 5. –№11. – P.1121–1128.
95. Горина М.Ю., Пискунова Л.М., Шор Н.Б. Установка высшей точности типа УВТ-1 для воспроизведения единицы концентрации двуокиси серы и сероводорода в воздухе // Исследование в области аэроаналитических измерений: Тр. ВНИИМ, 1979. – Вып. 241 (301). — С. 15-23.
96. А.С. 742375 А1 СССР, С01В17/16, G01N1/22, Способ получения микроконцентраций сероводорода / Лукин С.И., Титов В.А., Яковлев А.Н., Рылов В.А.; Заявл. 11.12.1978; Оpubл. 25.06.1980
97. А.С. 920651 А1 СССР, G05D11/08, Устройство для приготовления сероводородсодержащих бинарных газовых смесей / Дудкин Н.И., Вечтомов С.М., Кулаков Б.М., Акопов Э.И., Полухин А.М., Горина М.Ю.; Заявл. 28.07.1980; Оpubл. 15.04.1982
98. Платонов И.А., Исмагилов Д.Р., Кудряшов С.Ю., Смыгина И.Н., Онучак Л.А., Березкин В.Г. Получение газовых потоков с постоянной микроконцентрацией сероводорода // ЖАХ. – 2006.– Т.61., №1. – С. 59-64.
99. А.С. 1245923 А1 СССР, G01N1/22, Устройство поверки анализатора сероводорода / Сморгков В.И., Горковенко Б.К., Бойко Б.П., Шерф Э.С., Горинов А.М., Кадученко В.Г.; Заявл. 20.11.1984; Оpubл. 23.07.1986.
100. Пат. 7017386 США, G01N37/00, Self-testing and self-calibrating detector / Liu J.Z., Wood A.; Заявл. 02.03.2005.; Оpubл. 28.03.2006.

101. Пат. 7073368 США, G01N 27/28, Calibration device for gas sensors / Wood R.A., Liu J.; Заявл. 28.03.2004.; Оpubл. 11.07.2006.
102. Пат. 7168288 В2 США, G01N21/00, Hydrogen sulfide generator for sensor calibration / S.J. Eickhoff, Gu.Y. Yuandong; Заявл. 20.03.2006 Оpubл. 30.01.2007.
103. Пат. 7174766 США, G12B13/00, Calibration device for carbon dioxide sensor / S.J. Eickhoff, R.A. Wood; Заявл. 24.05.2005; Оpubл. 13.02.2007.
104. Генератор хлора ГРАНТ-ГХ // Каталог ОАО "Союзцветметавтоматика" – М.:, 2003.– С.17.
105. Генератор «ГДП-102» // Каталог ФГУП СПО "Аналитприбор" – Смоленск:, 2004. – С. 89.
106. Генератор микроконцентраций кислорода «ГК–500» // Каталог ФГУП СПО "Аналитприбор" – Смоленск:, 2004. – С. 35.
107. Агранов Х.И., Рейман Л. В. Лабораторная газосмесительная установка для микродозирования хлора // Приборы и системы управления. – 1982.– №3. – С. 26-29.
108. Гришакова Т.Е., Иванченко А.В., Опарина Т.В. Газосмесительная установка с кулонометрическим дозатором хлора. / В кн.: Исследования в области физико-химических измерений: Труды метрол. ин-тов СССР.– М.: Стандарты, 1975. – Вып. 161 (221).– С. 64-67]
109. А.С. № 501281 А1 СРСР, 5G01F11/00, Кулонометрический дозатор газовых и парогазовых смесей / Хамракулов Т.К., Ивницкий Д.М., Халиков А.Н.; Заявл. 9.10.1974.; Оpubл. 30.01.1976.
110. А.С. 1684600 А1 СРСР, 5G01F11/00, Кулонометрический дозатор газовых смесей. / Чвирук В.П., Яцюк Л.А., Герасименко М.А., Нефедов С.В.; Заявл. 03.07.1989.; Оpubл. 15.10.1991.
111. Пат. 5395501 США, G25B9/00, Gas generating apparatus / Rohrbacker D.A., Finbow J.R; Заявл. 07.02.1994.; Оpubл. 07.03.1995.

112. Кричмар С.И. Электролитический дозатор кислорода // Заводская лаборатория. – 1978– № 2. – С. 16-20
113. Пат. 20080041730 A1 США, C25B9/00, C25B1/00, Electrochemical gas generator for carbon monoxide / Caro K., Tschuncky P., Kiesele H.; Заявл. 08.08.2007.; Оpubл. 21.02.2008.
114. Пат. 7316857 США, H01M8/02, C25B9/00, Miniature electrochemical gas generator and power source. / Swanson S.T., Maget H.J.R.; Заявл. 28.01.2004; Оpubл. 08.01.2008.
115. А.С. 372453 СРСР, G01F13/00, Способ дозирования газов / Агранов Х.И., Александров В.В., Белозерова Л.А., Махатас С.И.; Заявл. 26.04.1971.; Оpubл. 01.01.1973.
116. Сорокин Г.Х., Ломоносов С.А. Установка микродозирования стибина //Заводская лаборатория. – 1974. – № 1. – С. 23-25.
117. DE19718923 A1 Дата публікації – 26.07.2001. Авторы винаходу – Abdel-Latif Bilal, Helmut Tributsch. Заявник – Hahn Meitner Inst Berlin GmbH.
118. Bastide S., Hugel P., Levy-Clement C., Hodesb G. Electrochemical Preparation of H₂S and H₂Se / J. Electrochem. Soc. 2005, V. 152, Issue 3, P. D35-D41.
119. Пат. 4151739 США, G01N7/00, Method for checking gas analysis devices / Breuer W., Becker W.-J., Deprez J., Drope E., Kaufmann K.-H, Schreckling K.; Заявл. 25.04.1977.; Оpubл. 05.01.1979.
120. Пуннинг К.Х. Экспериментальный микродозатор сероводорода //Заводская лаборатория. – 1980. – № 5.– С. 103-107.
121. А.С. 705425 A1 СССР, G05D11/13, G01N27/464, Способ приготовления калибровочной смеси сероводорода с водородом /Пуннинг К.Х.; Заявл. 01.10.1976; Оpubл. 25.12.1979.
122. Пат. 6824656 США, C25B9/08; Interdigitated electrochemical gas generator / Dalmia A., Prohaska O.J.; Заявл. 22.10.2001.; Оpubл. 30.11.2004.

- 123.А.С. 372453 СРСР, G01F13/00, Способ дозирования газов / Агранов Х.И., Александров В.В., Белозерова Л.А., Махатас С.И.; Заявл. 26.04.1971.; Оpubл. 01.01.1973.
- 124.Пат. 20080078671 A1, C25B9/00, Electrochemical gas generator for combustible gases / Caro K., Tschuncky P., Kiesele H., Заявл.15.08.2007., Оpubл. 03.04.2008.
- 125.Аналитическая лазерная спектроскопия. / Под ред.И. Оменешто – М.: Мир, 1982. – 216 с.
- 126.Пат. 5866794 США, G01N27/61, Device for calibrating a gas meter / Stock B., Заявл. 06.02.1997.; Оpubл. 02.02.1997.
- 127.Пат. 5672806 США, C25B1/00, Method and apparatus for calibrating a gas detector sensor / Hung P., Заявл. 31.10.1994.; Оpubл. 30.09.1997.
- 128.Кузьмина Т. А., Вольберг Н. Ш. Определение фтористого водорода в атмосферном воздухе. // Труды ГГО– 1971 – Вып. 254.– С. 172—178
- 129.Пат. 6179986 США, C25B1/00, Solid polymer electrolyte electrochemical oxygen control system with integral reactor feedback sensing / Swette L.L. Laconti A.B., Заявл. 05.11.1998.; Оpubл. 30.01.2001.
- 130.Пат. 20060283707 A1 США, G01N27/26, Gas sensor array with electrochemical gas generator / Kuhn U.; Заявл. 24.04.2006.; Оpubл. 21.12.2006
- 131.Пат. 5668302 США, G01N7/00, Electrochemical gas sensor assembly / Finbow J.R., Vulpitt M.R., Dejaray S.A.; Заявл.24.05.1996.; Оpubл. 16.09.1997.
- 132.Пат 6635160 США, G01N27/406, Gas sensor / Dodgson J., Оpubл. 21.10.2003.
- 133.Пат. 6404205 США, G01N27/62, Method for testing the reliability of an electrochemical gas sensor / Kitamura N., Заявл. 16.03.2000.; Оpubл. 11.06. 2002.

134. Фокин М.Н. Титан и его сплавы в химической промышленности / М. Н. Фокин, Ю. С. Рускол, А. В. Мосолов, 1978 – Л.: Химия, 1978. – 200 с.
135. Чвірук В.П. Поведінка титану в матричному та твердому протонному електролітах газових сенсорів для моніторингу повітряного середовища / В.П. Чвірук, А.І. Кушмирук, О.В. Лінючева, О.В. Косогін // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – № 4.– Т. 1. – С. 283–288
136. Практическое руководство по неорганическому анализу / Под ред. Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.
137. Белинская Ф. А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (v) / Ф. А. Белинская, Э. А. Милицина. // "Успехи химии". – 1980. – С. 1904–1936.
138. Arribart, H., & Piffard, Y. (1983). Indication from NMR of Grotthuss mechanism for proton conduction in $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Solid State Communications, 45(7), 571–575.
139. Colomban, P., Doremieux-Morin, C., Piffard, Y., Limage, M. H., & Novak, A. (1989). Equilibrium between protonic species and conductivity mechanism in antimonite acid, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Journal of Molecular Structure, 213, 83–96.
140. Forano, C., & Besse, J. P. (1988). $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, A fast protonic conductor with application for gas sensors. Materials Chemistry and Physics, 19(6), 567–577.
141. Karaseva, T.A., Martsenyuk-Kukharuk, A.P. & Strelko, V.V. Theoretical and Experimental Chemistry (2002) 38: 64.
142. Miroshnychenko Iu. S., Kosohin O. V., Linyuchev O. G. (2017). Electrochemical device for environmental safety monitoring. Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph. Kyiv: KNUTD, 144–151.
143. Васильєв Г. С., Воробйова В. І., Пилипенко І. В., Лінючев О. Г. (2020). Електрохімічна та спектрофотометрична оцінка антиоксидантної

- здатності наночастинок срібла. Promising materials and processes in applied electrochemistry – 2020: monograph / ed.: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva ; editor-in-chief V. Z. Barsukov. Kyiv: KNUTD, 253–265.
144. Дробязко Л. А., Линючев А. Г., Косогин А. В., Гомеля Н. Д. (2012). Комплексная система воздушного мониторинга для экологически небезопасных промышленных объектов. Сенсорна електроніка і мікросистемні технології, 3, 461–463.
 145. Гомеля Н. Д., Линючев А. Г., Косогин А. В. (2013). Исследование модельных диффузионных процессов в атмосферном воздухе с помощью электрохимических газовых сенсоров. Вопросы химии и химической технологии, 6, 141–148.
 146. Лінючев О. Г., Мірошніченко Ю. С., Лінючева О. В., Гомеля М. Д. (2014). Апаратно-технічне забезпечення для визначення рівня забруднення хлором повітряного середовища. Вісник Чернігівського Державного Технічного Університету, 2(73), 237–244.
 147. Buket O. I., Linyucheva O. B., Nahorniy A. V., Linuchev A. G. (2014). Electrochemical chlorine sensor based on the halide electrolyte with mediator for accidental releases. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6 (72), 42-47.
 148. Buket O., Linyucheva O., Nahorniy O., Bludenko A., Linyuchev O. (2015). Extending the range of amperometric sensors. Chemistry and Chemical Technology, 9(2), 251–255.
 149. Doronkina L., Linyucheva O., Gomelya M., Linyuchev O., Havrilova O. (2019). Environmental monitoring of gas emissions into the air with a sensory block. Materials Today: Proceedings, 6 (2), 212-21812

150. Патент України на корисну модель № 82969. Електрохімічна комірка для визначення хлору у повітрі в широкому діапазоні концентрацій: Лінючев О. Г., Лінючева О. В., Кушмирук А. І., Косогін О. В., Блуденко А. В., Нагорний О. В. Заявник і патентовласник Національний університет України «Київський політехнічний інститут». Опубл. 27.08.2013, Бюл. № 18.
151. Патент України на корисну модель № 82971. Електрохімічна комірка для визначення вмісту сірководню в повітрі: Лінючева О. В., Кушмирук А. І., Косогін О. В., Мірошніченко Ю. С., Лінючев О. Г. Заявник і патентовласник Національний університет України «Київський політехнічний інститут». Опубл. 27.08.2013, Бюл. № 16.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Технічні характеристики сенсорів хлору різних світових виробників

Показники	«City Technology» (Великобританія)	НТУУ «КПІ» (Україна)	
		Твердо-електролітний За E= 0,8 В	Розроблений сенсор
1	2	3	4
Електрохімічна система містить електродів	3	2	2 або 3
Діапазон вимірювання, ppm (мг/м ³)	0 – 100 (0-300) 0 – 250 (0-730)	0 – 5 (0-15) 0 – 50 (0-150) 0 – 200 (0-600)	0 – 100 (0-300) 0 – 2000 (0-6000)
Коефіцієнт перетворення, мкА/ppm	0,6 1 ± 0,25	3 ± 0.3 0,3 0,075	12 0.6
Роздільна здатність, ppm	1,3 2	0.05 0,5 1	0,17 3
Час відгуку $\tau_{0.9}$ не більше, с	≤60	60	40
Робочий діапазон температури, °C	–20...50	–30...30	–30...50
відносн. вологості, %	15...90	40...95	30...60
Термін служби, роки	2	3	3
Термін зберігання роки	0,5	2	2

Чутливість до інших газів			
1	2	3	4
O ₃	+	+	+
HCl	-	-	-
H ₂ S	+	-	-
NO ₂	+	+	+
SO ₂	+	+	+
NH ₃	-	-	-
CO	-	-	-
H ₂	-	-	-

ДОДАТОК 2



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Науково-виробничого підприємства «ОРИОН»



А К Т ВПРОВАДЖЕННЯ

серії електрохімічних газових сенсорів для визначення
сірководню і хлору у повітрі та технологічних середовищах

м. Харків

січень – травень 2015 р.

Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ») розроблено електрохімічний газовий сенсор для визначення сірководню і хлору у повітрі та технологічних середовищах.

В результаті вперше в Україні розроблено електрохімічну систему для визначення сірководню і хлору методом його амперометричного окиснення, яка не містить дорогоцінних металів.

Отримані результати свідчать, що використання запропонованої серії електрохімічних газових сенсорів для визначення сірководню і хлору дозволяє ефективно використовувати газоаналізатори при вирішенні побудови автоматичних систем виявлення та контролю вмісту.

Перевірка ефективності серії електрохімічних газових сенсорів для визначення сірководню і хлору проведена на Науково-виробничому підприємстві «Оріон». Для випробувань використовували електрохімічні газові сенсори у газоаналізаторах типу ДОЗОР-С.

Використання серії електрохімічних газових сенсорів для визначення дуже корисне у багатоканальних системах ДОЗОР-С, які призначені для розв'язання задач моніторингу при побудові систем раннього виявлення загрози виникнення надзвичайних ситуацій на об'єктах промислового призначення, складах-сховищах, в підвалах житлових будинків, у підземних паркінгах та ін.

Газоаналізатори ДОЗОР-С планується експлуатувати на провідних підприємствах: Укртрансгаз, ВАТ Мотор Січ, ВАТ Укртатнафта, ВАТ Херсоннафтопереробка, ВАТ АЗОТ (м. Черкаси), ВАТ Дніпроазот, ВАТ Макрохім та інших. Газоаналізатори ДОЗОР-С сертифіковані та дозволені до застосування використання на території України, Росії та Республіці Білорусь.



Україна, 61070, м.Харків, вул.Рудика, 4,
тел./факс: +38 (057) 719-40-53, +38 (057) 719-40-54, e-mail: info@orion.com.ua

2464 № 15.04.2015
м. Харків

АКТ

впровадження напівпромислової партії зразків електрохімічних газових сенсорів НТУУ «КПІ» для визначення концентрації сірководню в повітряному середовищі робочої зони у виробництво НВП «ОРИОН»

На кафедрі технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" (м. Київ, просп. Перемоги, 37) розроблено та виготовлено дослідну партію (200 штук) двохелектродних сенсорів амперометричного типу для визначення вмісту сірководню в повітряному середовищі робочої зони. Вказані сенсори були використані науково-виробничим підприємством "Оріон" (м. Харків) для розробки та виробництва газосигналізаторів "ДОЗОР-С".

Сенсор сірководню являє собою двохелектродну електрохімічну комірку, яка перетворює сірководень, що міститься в повітрі, в безперервний електричний сигнал. Сила струму, що генерується сенсором, прямо пропорційна концентрації сірководню в повітрі. Сенсор експлуатують при подачі аналізованого повітря в дифузійному режимі або побудником витрат газу.

Газосигналізатор "ДОЗОР-С" – стаціонарний багатоканальний прилад, призначений для автоматичного безперервного контролю вмісту вибухонебезпечних горючих газів і пари, ГДК шкідливих речовин та технологічних граничних параметрів, таких як рівень, тиск і температура, а також для керування виконавчими елементами систем вентиляції, звукової і світлової сигналізації.

Газосигналізатор "ДОЗОР-С", який оснащено сенсорами для визначення сірководню, призначено для забезпечення безпечних умов перебування людей в зонах і місцях із підвищеною концентрацією сірководню. Прилад атестовано для вимірювання концентрації сірководню у діапазоні концентрацій $0...30 \text{ мг/м}^3$ за температури $-40...+50 \text{ }^\circ\text{C}$ і відносній вологості $30...95 \%$. Тривалість встановлення показань не перевищує 50 с, а основна відносна похибка вимірювань – 25 %. Конструктивно газосигналізатор складається з виносних датчиків із електрохімічними сенсорами, які встановлюються у контрольованій зоні, та блоку живлення і сигналізації. Датчик забезпечено вибухозахистом і може бути встановлено у вибухонебезпечних зонах, що дозволяє його використання при нафто- та газовидобуванні і переробці. Газосигналізатор має два рівня сигналізації, що відповідають концентрації сірководню 10 і 30 мг/м^3 . При перевищенні першого рівня концентрації сірководню газосигналізатор видає переривчасті звуковий і світловий сигнали, при перевищенні другого – звуковий і світловий сигнали стають безперервними.

Технічні характеристики газосигналізатора «ДОЗОР-С» для визначення сірководню в повітрі:

1. Діапазон вимірювань, мг/м^3 0...30;
2. Межі основної відносної похибки δ в діапазоні вимірювань 0...30 мг/м^3 , % ± 25 ;
3. Час встановлення вихідного сигналу $\tau_{0,9}$, хв., не більше 3,0;
4. Час спрацювання сигналізації, с., не більше 20;
5. Рівні спрацювання, мг/м^3
 - 1-й рівень 10;
 - 2-й рівень 30;
6. Межа основної відносної похибки спрацювання сигналізації, % ± 15 ;
7. Кількість вимірювальних каналів від 1 до 5;
8. Вихідні сигнали:
 - управління зовнішніми виконуючими пристроями «сухі контакти» реле для кожного каналу
 - уніфікований струмовий вихід, мА 4...20, 0...5
 - цифровий вихід КБ-232, КБ-485
9. Лінія зв'язку БЖС-датчик 2-х (3-х) провідна захищена від перешкод до 1200 м
10. Живлення :
 - основне, В ~ 220 (до 40 Вт) ;
 - резервне, В = 24 В;
11. Діапазон робочих температур, $^{\circ}\text{C}$ -40...+50;
12. Відносна вологість, % 30...95;
13. Габаритні розміри, мм:
 - БЖС 284×239×134;
 - датчика 91×105×60;
14. Маса, кг, не більше
 - БЖС 10;
 - датчика 2;

Газосигналізатор "ДОЗОР-С" внесено в Держреєстр СІТ, сертифіковано у системі УкрСЕПРО, має свідоцтво про вибухозахищеність Держнаглядохоронапраці України.

Таким чином, використання створеного в НТУУ "КПІ" сенсора сірководню дозволило НВП "Оріон" організувати виробництво сучасних газосигналізаторів типу "ДОЗОР-С" та провести імпортозаміщення на українському ринку.

Директор науково-виробничого підприємства "Оріон"



Царенко С.Д.



Научно-производственная фирма

"СПЕЦИАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА"

54010, г. Николаев, Украина, ул. Бузника 3, т./ф.: (0512) 46 10 82

2282 № 1222
« 12 » листопада 2018 р.

А К Т – випробування електрохімічного генератору сірководню з комірною електрохімічного джерела мікропоту сірководню (ЕДМС)

На кафедрі технології електрохімічних виробництв НТУУ «КПІ» розроблено генератор та джерело мікропоту сірководню електрохімічного типу.

НВФ «Спеціальна електроніка» (54010, Україна, м. Миколаїв, вул. Бузника, 3) спільно з НТУУ «КПІ» (03056, Україна, м. Київ, пр. Перемоги, 37) провели дослідження можливості створення на основі генератора та джерела мікропоту сірководню лабораторного випробувального стенду для діагностики та перевірки стаціонарного газоаналізатора ГТС з датчиком серії ДІХЦ-Н₂S.

До складу стенду входив балон з тисненим азотом, обладнаний вентилем тонкого регулювання витрат, який використовувався в якості джерела газу-носія. Величину витрат газу визначали капілярним реометром РДС-4. В якості джерела живлення постійного струму використовували блок Б5-43. Концентрацію азото-сірководневої суміші фіксували за допомогою газоаналізатора МГП – 5. Отримані результати співставляли з показниками газоаналізатора при дії на нього балонної повітряної газової суміші сірководню в азоті із концентрацією 36 ($\pm 10\%$) мг/м³. Сила струму генерації сірководню варіювалась в межах 2...5 мА, витрати азоту 30...100 дм³/год. При вказаних параметрах час виходу на стабільне значення концентрації сірководню складав приблизно 10 хвилин, а відхилення величини концентрації від заданої становило $\pm 7\%$. За термін випробувань збоїв і відмов в роботі генератора сірководню у складі з ЕДМС НТУУ «КПІ» не відмічено.

Отримані результати дозволяють створити випробувальний стенд для метрологічного забезпечення газоаналітичних вимірювань, що відповідає ПГС 2-го розряду, який буде використовуватися для перевірки в умовах підвищеної вологості та наявності конденсату при коливаннях температур від +30 °С до -35 °С.

Директор



И.А.Булавин

ДОДАТОК 5

**А К Т – ВПРОВАДЖЕННЯ**

лабораторного зразка електрохімічного модуля сірководню

26.11.2019 р.

Даний акт складений про те, що розроблений НТУУ «КПІ» лабораторний зразок модулю, котрий має в своїй структурі електрохімічне джерело мікропотуку сірководню та сенсор сірководню були надані для апробації модернізованому стаціонарному шестиканальному газоаналізаторі ДОЗОР-С (НВП «Оріон»). Проведені випробування їх дії.

Режим роботи модулів включав щоденне тестування функціонування сенсорів при генерації сірководню силою струму 10 мА та щомісячну перевірку сенсорів за допомогою балонного ПГС сірководню в азоті. Тривалість тестування визначалась спрацюванням сигналу «ПОРОГ 2», що відповідав концентрації сірководню в повітрі 20 мг/м³. Тримісячні випробування показали повну відповідність роботи модулів заявленим характеристикам – час досягнення рівня сірководню «ПОРОГ 2» складав 30...50 с, час відновлення фонових значень показників сенсора – 8...14 хвилин.

Таким чином, випробування показали придатність використання електрохімічного модуля сірководню, розробленого науковцями НТУУ «КПІ», на нашому підприємстві.

Директор
Науково-виробничого
підприємства «ОРИОН»



Царенко С.Д.



Публичное акционерное общество

«РОСС»

61017, Украина, г. Харьков, ул. Котлова, 129, тел.: +38 (057) 775-80-50, (050) 400-46-63, (067) 570-14-67 www/ross.com.ua; e-mail: info@ross.com.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор Публічного акціонерного
товариства «РОСС»



Сазонов А.З

А К Т

впровадження серії електрохімічних газових
сенсорів сірководню НТУУ «КПІ»

Даний акт складений про те, що в рамках г/договору №55 розроблено дослідний зразок сенсора сірководню та виготовлена серія сенсорів сірководню, яка призначена для використання в газоаналізаторах типу ЩИТ-3, системах виявлення шкідливих викидів у повітря.

Розроблена серія сенсорів сірководню основана на трьохелектродній електрохімічній системі. Сила струму, що генерується сенсорами, прямопропорційна концентрації сірководню у повітрі. Сенсори серії експлуатуються при подачі аналізованого повітря в дифузійному режимі. Проведена апробація цієї серії на газоаналізаторах типу ЩИТ-3.

Розроблена серія сенсорів сірководню застосована для використання у стаціонарному сигналізаторі типу ЩИТ-3 (ПАТ «РОСС», м.Харків) призначеному для автоматичного безперервного контролю вмісту горючих газів і парів та їх сукупності, токсичних газів в повітрі робочої зони, контролю при перевищенні встановлених рівнів вмісту вимірювання сірководню.

Випробування показали придатність використання серії електрохімічних газових сенсорів НТУУ «КПІ» на нашому підприємстві.

ДОДАТОК 7



А К Т
ВИПРОБУВАННЯ-ВПРОВАДЖЕННЯ
лабораторного зразка електрохімічного газового сенсору для визначення
сірководню у повітрі та технологічних середовищах
м. Харків 28.09.2019 р.

Даний акт складений про те, що розроблений НТУУ «КПІ» лабораторний зразок сенсору сірководню в рамках д/б теми №2462-п «Створення електрохімічних газових сенсорів для визначення сірководню у повітрі та технологічних середовищах» був наданий для апробації в газоаналізаторах типу ДОЗОР-С.

Лабораторний зразок сенсору сірководню НТУУ «КПІ» представляє собою трьохелектродну електрохімічну комірку. Сила струму, що генерується сенсором, прямопропорційна концентрації сірководню у повітрі. Цей зразок експлуатується при подачі аналізованого повітря в дифузійному режимі.

Отримані результати свідчать, що даний зразок сенсора сірководню в порівнянні з сенсором фірми «Drager» має найкращі метрологічні характеристики, що дозволяє зробити заміну імпортованих зразків на вітчизняні, а саме, може застосовуватися для використання у стаціонарному сигналізаторі типу ДОЗОР-С, призначеному для автоматичного безперервного контролю вмісту горючих газів і парів та їх сукупності, токсичних газів в повітрі робочої зони, контролю при перевищенні встановлених рівнів вмісту вимірювання сірководню.

Таким чином, випробування показали придатність використання електрохімічного газового сенсору сірководню НТУУ «КПІ» на нашому підприємстві може поповнити асортимент сенсорів, розроблених НТУУ «КПІ», і сприятиме надалі бути імпортонезалежними.

Директор
Науково-виробничого
підприємства «ОРИОН»

Царенко С.Д.

ДОДАТОК 8

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ УКРАИНЫ
«КИЕВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ ИГОРЯ
СИКОРСКОГО»
КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Украина, 03056, г. Киев, пр. Победы, 37, корп. 4, телефон (044) 204 8206

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ГЕНЕРАТОРА ХЛОРА
GENERATOR CL₂**

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ГЕНЕРАТОРА ХЛОРА

Генератор предназначен для калибровки и тестирования газоаналитических приборов для определения концентрации хлора в воздухе.

Генератор хлора является двухэлектродной электрохимической ячейкой, в которой при протекании постоянного тока на аноде по реакции



выделяется газообразный хлор, а на катоде образуются твердые продукты электролиза.

Скорость образования хлора пропорциональна силе тока I (мА) и может быть рассчитана по уравнению:

$$Q = \frac{I \cdot 71}{2 \cdot 26,8} \cdot 0,95 = 1,26 \cdot I \text{ (мг/ч)}, \quad (2)$$

где 71 – молекулярная масса хлора; 0,95 – анодный выход по току хлора; 2 – количество электронов в реакции (1); а 26,8 – постоянная Фарадея.

При подаче в один из штуцеров генератора газа-разбавителя с расходом V (м³/ч) из второго штуцера выводится газ при концентрации хлора $[\text{Cl}_2]$

$$[\text{Cl}_2] = 1,26 \cdot \frac{I}{V} \text{ (мг/м}^3\text{)} \quad (3)$$

2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕНЕРАТОРА ХЛОРА

2.1. Ресурс:

- по хлору, мг.....200;
- по количеству пропущенного электричества, мА·ч.....150;
- суммарная продолжительность рабочего режима генератора при получении 0,02 м³/ч газа при $[\text{Cl}_2] = 10 \text{ мг/м}^3$, ч, не менее.....1000.
- 2.2. Пределы регулирования $[\text{Cl}_2]$ при подаче 0,02 м³/ч газа-разбавителя, мг/м³...1...50.
- 2.3. Пределы регулирования постоянного тока на генераторе от внешнего источника при условиях п. 2.2, мА.....0,016...1,0.
- 2.4. Падение напряжения на генераторе, В.....2,0.
- 2.5. Время установления $[\text{Cl}_2] = 10 \text{ мг/м}^3$ при силе тока 0,16 мА и расходе газа-разбавителя 0,02 м³/ч, мин., не более.....15.
- 2.7. Температурный диапазон работоспособности генератора, °С.....минус 10...плюс 40.
- 2.8. Диапазон относительной влажности газа-разбавителя, подаваемого на генератор, %.....30...90.
- 2.9. Срок годности генератора, лет, не менее.....3.
- 2.10. Масса генератора, г, не более.....40.

3. УКАЗАНИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ

Подключить к штуцеру подачи газа-разбавителя побудитель расхода газа и регулируемый источник постоянного тока с обязательным соблюдением полярности, указанной на корпусе генератора. Силу тока определяют исходя из требуемой концентрации хлора в газе-разбавителе по уравнению (3). Например, для получения $[\text{CL}_2] = 10 \text{ мг/м}^3$ в потоке газа $0,02 \text{ м}^3/\text{ч}$ требуется установить ток $I = 0,16 \text{ мА}$. Для удобства в прилагаемой таблице приведены значения тока на генераторе при расходе газа-разбавителя $0,02$ и $0,06 \text{ м}^3/\text{ч}$ для различных концентраций хлора. При протекании постоянного тока в генераторе образуется хлор независимо от подачи газа-разбавителя. Поэтому вначале необходимо установить требуемый расход газа-разбавителя, а затем включить постоянный ток. Генератор обеспечивает заданную концентрацию хлора через 15 минут после включения постоянного тока.

В качестве газа-разбавителя можно использовать очищенный от пыли воздух. Во избежание искажения (занижения) $[\text{CL}_2]$ в образующейся хлоровоздушной смеси ее подвод от генератора к калибруемому прибору должен осуществляться по трубкам из фторопласта или минерального стекла. После завершения градуировки отключить сначала источник постоянного тока, а затем подачу газа-разбавителя.

Допускается хранение и эксплуатация генератора в любой пространственной ориентации и транспортной тряске с ускорением до 30 м/с^2 и при частоте до 2 Гц.

Повышение напряжения на генераторе до 3,0 В указывает на исчерпание ресурса по хлору.

Не допускается разборка генератора, попадание в него с газом-разбавителем брызг воды, пыли и аэрозолей различных химических веществ. Не допускать эксплуатацию генератора при силе тока больше 1,0 мА. Необходимо помнить, что даже кратковременное увеличение тока до 10 мА или несоблюдение полярности, указанной на корпусе генератора, выводит генератор из строя.

Транспортировать и хранить генератор следует в полиэтиленовом чехле в условиях, исключающих механические повреждения, попадание в него влаги, пыли и различных химических веществ.

Генератор не содержит веществ, опасных для здоровья людей.

При соблюдении правил эксплуатации изготовитель гарантирует безотказную работу генератора в течение одного года или до исчерпания 200 мг хлора.

*Таблица для определения тока на генераторе при
расходе газа-разбавителя 0,02 и 0,06 м³/ч*

Расход газа-разбавителя, м ³ /ч	Концентрация хлора на выходе из генератора, мг/м ³	Ток на генераторе, мА
0,02	1	0,016
0,02	5	0,08
0,02	10	0,16
0,02	20	0,32
0,02	50	0,80
0,06	1	0,05
0,06	5	0,24
0,06	10	0,48
0,06	20	0,96